

Министерство здравоохранения Республики Беларусь  
Учреждение образования «Витебский государственный ордена ДРУЖБЫ  
народов медицинский университет»



# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **практические навыки**

### **по специальности «Фармация»**

Методические разработки

Витебск, 2021

УДК 547:615.1]:378.147

ББК 24.2я73

О-64

Рекомендовано к изданию Научно-методическим Советом ВГМУ в качестве методической разработки (протокол № 7 от 23.09.2020 г.)

Рецензент: Жерносек А.К.

**О-64** Органическая химия. Практические навыки по специальности «Фармация» : методическая разработка / О. А. Ходос, Л. Г. Гидранович, С. Г. Степин, Е. С. Гуринова, Т. А. Галаницкая, О. В. Яблонская, М. Г. Романова. – Витебск: ВГМУ, 2021. – 63 с.

ISBN 978-985-580-028-7

Методическая разработка написана в соответствии с типовой учебной программой по органической химии для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 1–79 01 08 «Фармация» и предназначена для освоения студентами 2 курса практических навыков по дисциплине «Органическая химия».

УДК 547:615.1]:378.147

ББК 24.2я73

ISBN 978-985-580-028-7

© УО «Витебский государственный  
медицинский университет», 2021

© Ходос О.А., Гидранович Л.Г.,  
Степин С.Г., Гуринова Е.С.,  
Галаницкая Т.А., Яблонская О.В.,  
Романова М.Г., 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Практический навык 1. Записывать химические формулы соединений по систематическим названиям, составлять систематические названия соединений по их формулам, классифицировать соединения.	7
Практический навык 2. Прогнозировать реакционную способность органических соединений на основе электронного и пространственного строения, записывать схемы химических реакций.	15
Практический навык 3. Планировать и выполнять химический эксперимент по качественному функциональному анализу органических соединений, подтверждать структуру на основе физико-химических (спектральных) методов.	23
Практический навык 4. Планировать и выполнять химический эксперимент по синтезу и очистке органических соединений.	44
Практический навык 5. Определять физические константы органических соединений ( $T_{пл.}$ , $T_{кип.}$ , показатель преломления) для их идентификации.	58
Литература	63

## ВВЕДЕНИЕ

Учебная дисциплина «Органическая химия» относится к блоку естественнонаучных дисциплин в высшем фармацевтическом образовании и ставит **цель** формирования научных знаний об органическом веществе и современных методах его исследования, необходимых для освоения профильных дисциплин и профессиональной деятельности провизора как специалиста с высшим образованием.

### **Задачи преподавания дисциплины:**

- формирование у студентов современных знаний строения органических соединений, их классификации и номенклатуры, методов исследования и реакционной способности углеводородов, моно-, поли- и гетерофункциональных соединений, в том числе соединений, которые выполняют в организме определенные биологические функции и /или применяются как лекарственные средства;

- освоение студентами умений и навыков, соответствующих этим знаниям;

- создание у студентов определенного опыта применения знаний, умений и навыков для решения ситуаций прогнозирования свойств, выбора методов исследования, идентификации соединений, прочтения информации, записанной в систематических названиях;

- освоение студентами основ техники химического эксперимента для синтеза, очистки и выделения соединений из смесей, применения физических констант органических соединений как критерия их чистоты и идентификации;

- развитие интеллектуальных способностей студентов и их навыков самостоятельной работы с источниками информации для самообразования.

Реализация целей и задач учебной дисциплины «Органическая химия» осуществляется в течение всего учебного времени через изучение основных положений теоретического материала, формирование практических навыков применения теоретических положений для решения типовых и творческих задач, освоение лабораторного практикума и эффективный контроль усвоения теоретической и практической составляющих учебного процесса.

Практические навыки обосновываются и приобретаются в непосредственной связи с теоретическими положениями учебной дисциплины и ориентированы на дальнейшее развитие в ходе изучения специальных дисциплин. Характерная реакционная способность функциональных групп обосновывается через формирование реакционных центров, которое опосредовано взаимным влиянием атомов. Студенты осваивают характерные, специфические и качественные реакции гетерофункциональных соединений, которые послужат основой для дальнейшего изучения функционального анализа лекарственных средств. Учебные и ситуационные задачи, которые используются для закрепления знаний теоретического материала каждой темы занятий, построены на примерах соединений, которые либо являются лекарственными

средствами и/или биологически активными соединениями, либо служат источниками или промежуточными продуктами для их синтеза. Большое внимание уделяется обоснованию взаимосвязи между структурой органических соединений и их свойствами, формирующей основу для изучения профессиональных задач (условия хранения лекарственных средств, стабильность, химическая совместимость).

Отработка умений и навыков выполнения отдельных типовых и качественных реакций на функциональные группы, а также методов работы с органическим веществом осуществляется при выполнении лабораторной работы. Лабораторный практикум по органической химии включает два направления:

1) Химические свойства и методика выполнения качественных реакций для идентификации соединений;

2) Основы органического синтеза, методы выделения и очистки органических веществ, определение и использование их физических констант.

Подготовка ко второму этапу курсового экзамена по органической химии – практическим навыкам – осуществляется на всех итоговых занятиях в ходе выполнения учебно-исследовательских работ (УИРС). УИРС по каждому модулю включает ряд заданий, для выполнения которых требуется описание химизма качественных реакций на функциональные группы определенных классов органических соединений, планирование эксперимента по идентификации предложенных в задании органических соединений, самостоятельное выполнение эксперимента, анализ результатов, формирование самостоятельного отчета об исследовании и выводов, защиту УИРС, спектральную характеристику соединений. После освоения лабораторного практикума студент должен самостоятельно поставить простой химический эксперимент по идентификации органических соединений, а также владеть основами органического синтеза, очистки веществ из смеси, их идентификации и определения физических констант.

В соответствии с Образовательным стандартом высшего образования по специальности 1-79 01 08 «Фармация», утвержденным и введенным в действие постановлением Министерства образования Республики Беларусь от 30.08.2013 №88, с изменениями и дополнениями, утвержденными постановлением Министерства образования Республики Беларусь от 28.11.2017 №150, освоение типовой программы учебной дисциплины Органическая химия по специальности 1-79 01 08 «Фармация» обеспечивает формирование академических, социально-личностных и профессиональных компетенций, в соответствии с которыми составлен перечень практических навыков (таблица 1).

**Таблица 1. Перечень практических навыков для формирования компетенций в ходе изучения дисциплины Органическая химия по специальности 1-79-01-08 «Фармация»**

Компетенции, коды, названия	Практические навыки
<ul style="list-style-type: none"> <li>- АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.</li> <li>- АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.</li> <li>- АК-3. Владеть исследовательскими навыками.</li> <li>- АК-4. Уметь работать самостоятельно.</li> <li>- АК-5. Быть способным порождать новые идеи (обладать креативностью).</li> <li>- АК-6. Владеть междисциплинарным подходом при решении проблем.</li> <li>- АК-8. Обладать навыками устной и письменной коммуникации.</li> <li>- АК-9. Уметь работать с учебной, справочной и научной литературой, уметь учиться, повышать свою квалификацию в течение всей жизни.</li> <li>- ПК-32. Устанавливать структуру молекулы органического вещества по его систематическому названию для прогнозирования реакционной способности</li> <li>- ПК-74. Выбирать возможные химические и физические методы идентификации и количественного определения неорганических и органических соединений, планировать и выполнять соответствующий эксперимент.</li> <li>- ПК-75. Прогнозировать физико-химические, химико-аналитические и фармакологические свойства лекарственных веществ по их структуре.</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Записывать химические формулы соединений по систематическим названиям, составлять систематические названия соединений по их формулам, классифицировать соединения.</li> <li>2. Прогнозировать реакционную способность органических соединений на основе электронного и пространственного строения, записывать схемы химических реакций.</li> <li>3. Планировать и выполнять химический эксперимент по качественному функциональному анализу органических соединений, подтверждать структуру на основе физико-химических (спектральных) методов.</li> <li>4. Планировать и выполнять химический эксперимент по синтезу и очистке органических соединений.</li> <li>5. Определять физические константы органических соединений (<math>T_{пл.}</math>, <math>T_{кип.}</math>, показатель преломления) для их идентификации.</li> <li>6. Работать со справочной и учебной литературой, составлять реферативные обзоры, отчеты о выполненном эксперименте.</li> </ol>

Задачей данного методического пособия является создание подробной инструкции для выполнения практических навыков по учебной дисциплине «Органическая химия», формирующей основу для подготовки к экзамену по практическим навыкам. Практические навыки 1-3 представлены в пособии с алгоритмом их выполнения на отдельных конкретных примерах. По практическим навыкам 4-5 приведены материалы для ознакомления с методами работы с органическим веществом. Отработка практического навыка 6 предполагается при выполнении первых пяти навыков, так как работа с литературой, составление планов и отчетов предусматриваются в процессе отработки всех практических навыков по учебной дисциплине «Органическая химия».

### **Практический навык 1.**

**Записывать химические формулы соединений по систематическим названиям, составлять систематические названия соединений по их формулам, классифицировать соединения.**

#### **1. Алгоритм составления названия по заместительной номенклатуре IUPAC.**

В основе заместительной номенклатуры лежит принцип замещения атома водорода характеристической группой (другим атомом или группой) в родоначальной структуре.

1. Определяют в составе предложенного органического соединения заместители и функциональные (характеристические) группы. При наличии в структуре нескольких функциональных групп, выбирают **старшую (главную)** характеристическую группу, используя таблицу 2. Именно старшая группа обуславливает выбор родоначальной структуры и ее нумерацию. В соединении может отсутствовать старшая группа, если оно является незамещенным углеводородом или гетероциклом или все его заместители относятся к группам, которые должны указываться только в префиксах.

**Таблица 2. Префиксы и суффиксы, применяемые для обозначения некоторых заместителей и функциональных групп**

Функциональная группа или фрагмент	Префикс	I суффикс	II суффикс
- [C] OOH	—	—	- овая кислота
- COOH	Карбокси -	—	- карбоновая кислота
- SO <sub>3</sub> H	Сульфо-	—	- сульфоновая кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-[C]} \end{array}$ - OR	—	—	R... - оат

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -[\text{C}] - \text{Hal} \end{array}$	—	—	- оилгалогенид
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -[\text{C}] - \text{NH}_2 \end{array}$	—	—	- амид
- C $\equiv$ N	Циано-	—	- карбонитрил
- [C] $\equiv$ N	—	—	- нитрил
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -[\text{C}] - \text{H} \end{array}$	Оксо -	—	- аль
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} - \text{H} \end{array}$	Формил -	—	- карбальдегид
- [C] = O	Оксо -	—	- он
- OH	Гидрокси -	—	- ол
- SH	Меркапто – (сульфанил–)	—	- тиол
- NH <sub>2</sub>	Амино -	—	- амин
$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ -\text{C} = \text{C} \diagdown \\   \quad   \\ -\text{C} = \text{C} - \end{array}$	— — —	- ан - - ен - - ин -	— — —
Галогены - F, - Cl, - Br, - I	Фтор-, хлор-, бром-, иод-	—	—
Радикалы(R) (алкилы-Alk)  - CH <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> - CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	метил - этил - пропил - изопропил -	$\left. \begin{array}{l} \text{а} \\ \text{л} \\ \text{к} \\ \text{и} \\ \text{л} \end{array} \right\}$ — —	— —





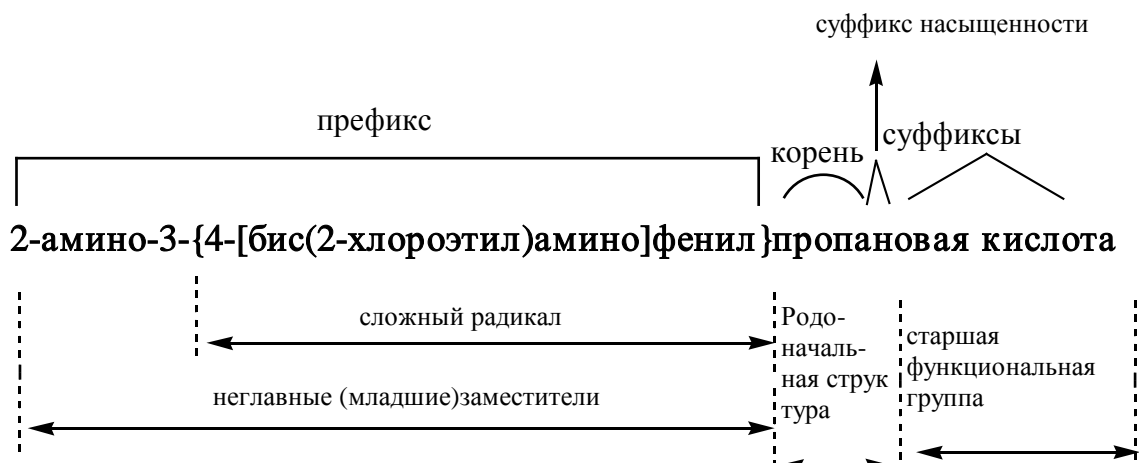
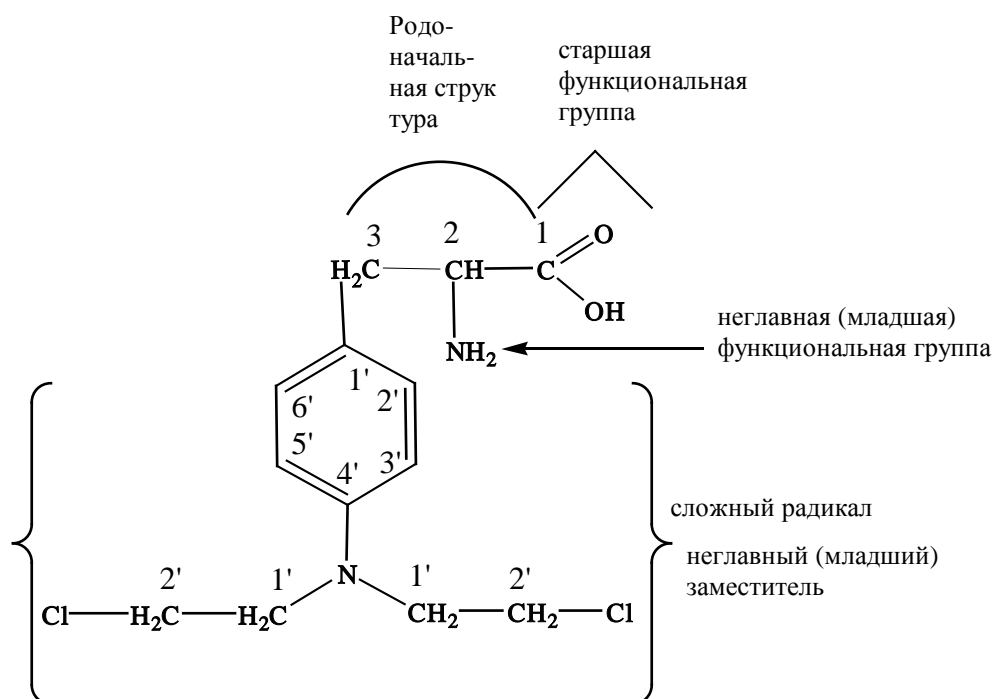
двойной связи, -ин – при наличии тройной связи), указывая положение кратных связей цифрами и их количество при необходимости умножающими приставками (например, -диен, -триен и т.д.). Умножающие приставки (ди-, три-, тетра-, и т.д.) применяются для простых фрагментов, тогда как приставки бис-,трис-,тетракис- используются для сложных фрагментов.

- название старшей характеристической группы отражают в конце названия соединения суффиксом, используя таблицу 2;

- в префиксе перечисляют названия всех заместителей в алфавитной последовательности с указанием локанта (не учитываются умножающие префиксы ди-, три- и т.д., а также выделенные курсивом, например, *н*-, *втор*-, *трет*-). Названия простейших радикалов сохранены тривиальные (метил-, этил-, пропил-, изопропил, н-бутил, изобутил, *втор*-бутил, *трет*-бутил, изопентил, неопентил, *трет*-пентил и т.д.). Названия сложных радикалов строятся также как названия разветвленных углеводородов, причем нумерацию начинают с атома углерода, связанного с родоначальной структурой. Названия составных и сложных заместителей заключаются в скобки (круглые, квадратные, фигурные);

- перечисляют все элементы названия соединения по заместительной номенклатуре в порядке, указанном выше в схеме, отделяя локанты между собой запятыми и локанты от остальной части названия - дефисом. Локанты располагают перед префиксом и после суффикса.

**Пример:** Назовите по заместительной номенклатуре противоопухолевое средство Сарколизин.



## 2. Алгоритм записи химических формул соединений по систематическим названиям.

Для записи структурной формулы соединения по систематическому названию изначально следует определить в названии составные части, т.е. префикс, корень, суффикс. Далее соотнести их со структурой и приступить к написанию химической формулы.

1. записать родоначальную структуру (главную углеродную цепь или цикл), характер и число атомов в главной цепи которая указана в систематическом названии в составе корня;
2. пронумеровать атомы в составе родоначальной структуры;
3. записать старшую характеристическую группу в соответствии с ее положением, указанным в названии;

4. обратить внимание на насыщенность родоначальной структуры, что отражено в суффиксе, который может указывать на наличие кратных связей и их количество в соответствующих положениях (-ан – насыщенный углеродный скелет, -ен – наличие двойной связи, -ин – наличие тройной связи);
5. проанализировав состав префикса (несет информацию о наличии неглавных (младших) заместителей), расположить заместители в структуре в соответствии с указанным для них положением с помощью локантов;
6. при необходимости свободные валентности атомов углерода дополняют атомами водорода в главной углеродной цепи.

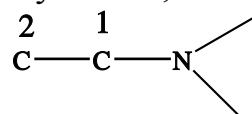
**Пример:** Приведите структурную формулу антигистаминного лекарственного средства Димедрол по систематическому названию – N,N-диметил-2-(дифенилметокси)этанамин.

**Решение:**

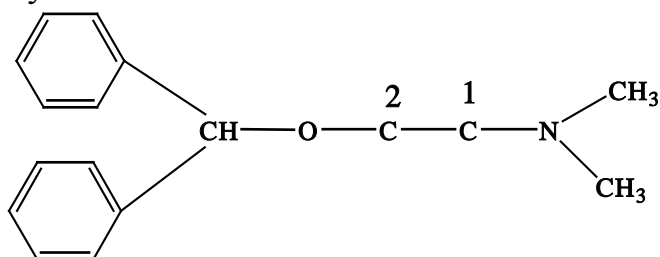


Пункты 1,2:

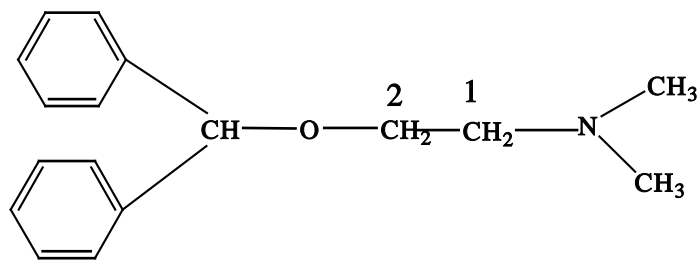
Пункты 3,4:



Пункт 5:



Пункт 6:



### 3. Алгоритм ответа по классификации органических соединений.

Органические соединения классифицируют по двум классификационным признакам: 1) по строению углеродного скелета, 2) по функциональным группам. В задании 1 экзаменационного практического навыка требуется записать структурную формулу пяти классов соединений по названию, в задании 2 – классифицировать предложенное соединение по функциональным группам.

#### Уровень требований

1. Записать в общем виде или в виде конкретного соединения структурную формулу предложенных в задании классов органических соединений.
2. Классификацию предложенного соединения следует провести с учетом двух классификационных признаков: выделить и назвать все функциональные группы в структуре предложенного соединения и назвать класс соединения по каждой функциональной группе с учётом строения по углеродному скелету.

#### Пример задания:

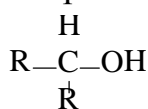
1. Запишите в общем виде или на примере структурную формулу:

- 1) вторичного спирта;
- 2) сульфида;
- 3) лактона;
- 4) смешанного кетона

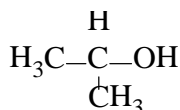
и так далее, всего задано 5 классов соединений.

#### Решение для 1-4:

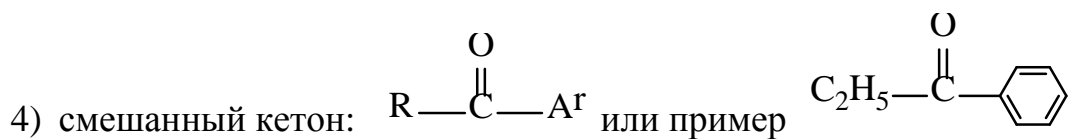
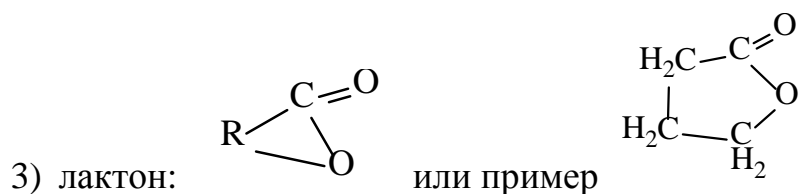
1) Вторичный спирт:



или пример

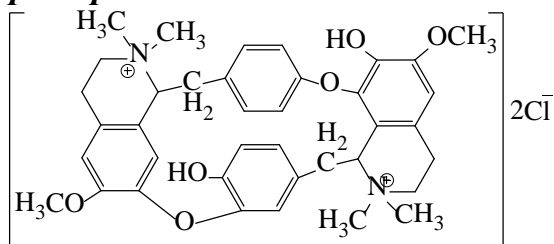


2) сульфид:  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$       или пример  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_3$

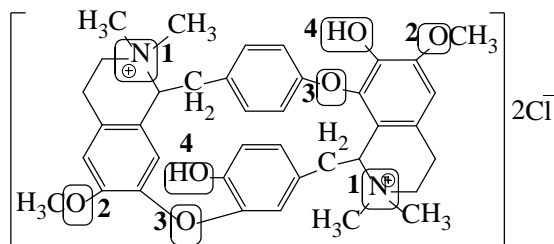


2. Классифицируйте лекарственное средство как органическое соединение.

**Пример 1**



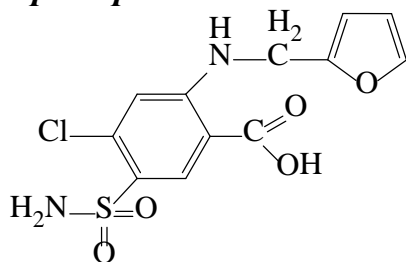
**Решение**



**Тубокурарин хлорид**

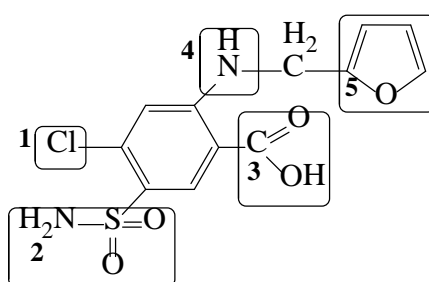
1. аммониевая группа, алифатическая четвертичная аммониевая соль
2. окси (алкоксильная) группа, смешанный простой эфир
3. окси (арилоксильная) группа, ароматический простой эфир
4. гидроксильная группа, фенол

**Пример 2**



**Фуросемид**

**Решение**



1. хлор, галогенопроизводное ароматического углеводорода
2. сульфамидная группа, ароматический сульфамид
3. карбоксильная группа, ароматическая карбоновая кислота
4. аминогруппа, смешанный вторичный амин
5. ароматический кислородсодержащий гетероцикл.

## Практический навык 2.

**Прогнозировать реакционную способность органических соединений на основе электронного и пространственного строения, записывать схемы химических реакций.**

Способность вещества вступать в ту или иную реакцию и взаимодействовать с большей или меньшей скоростью называется его реакционной способностью. **Реакционная способность** органических соединений зависит от их химической структуры, электронного и пространственного строения и определяется рядом факторов. При прогнозировании реакционной способности определенного соединения необходимо учитывать взаимодействие этих факторов и роль каждого из них. Факторы, определяющие реакционную способность, подразделяют на две группы: 1) статические и 2) динамические.

**Статические факторы** реакционной способности определяются распределением электронной плотности в молекуле (**электронный фактор**) и ее пространственным строением (**пространственный фактор**) до вступления в реакцию. Реакционная способность соединений существенно зависит от распределения электронной плотности в исходных молекулах, которое обусловлено взаимным влиянием их атомов, их электронными эффектами – индуктивным и мезомерным. Характерная для большинства соединений неравномерность в распределении электронной плотности является причиной появления в молекуле **реакционных центров**, определяющих направление атаки того или иного реагента. Пространственное строение органических молекул определяет пространственную доступность реакционных центров. Часто из-за относительно большого пространственного объема заместителей, окружающих реакционный центр, к нему может быть затруднен подход атакующего реагента и реакция либо не будет осуществляться, либо будет происходить по иному механизму, с участием другого реакционного центра

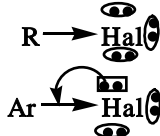
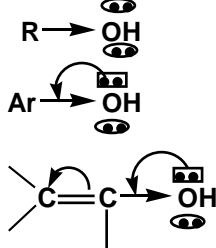
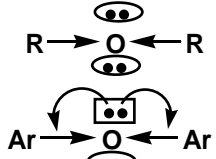
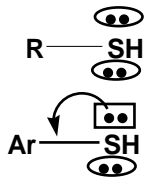
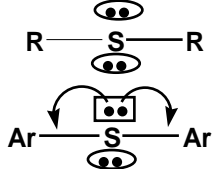
**Динамические факторы** определяются относительной устойчивостью образующихся в процессе реакции промежуточных частиц (интермедиатов)-ионов и радикалов. Реакция предпочтительно протекает в том направлении, которое сопровождается образованием относительно более устойчивых промежуточных частиц (карбокатионов, карбоанионов и свободных радикалов). Относительная устойчивость определяется возможностью делокализации заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале. Чем больше делокализован заряд в ионе или неспаренный электрон в радикале, тем меньшим запасом энергии обладает частица и тем она стабильнее. Поэтому образование более устойчивых частиц требует меньших затрат энергии, то есть происходит при более низкой энергии активации. Возможность делокализации электронов в ионе или радикале зависит от их строения и определяется электронными эффектами заместителей, связанных с атомом, несущим заряд или неспаренный электрон

Применение этого подхода позволяет предположить место наиболее вероятной атаки (реакционный центр) молекулы при действии того или иного реагента, оценить изменение энергии в ходе химических превращений с учетом

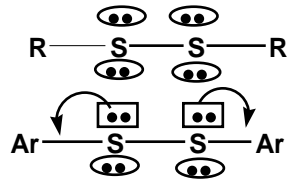
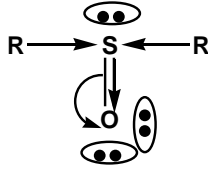
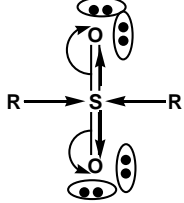
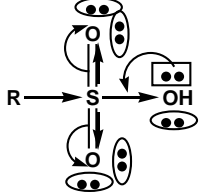
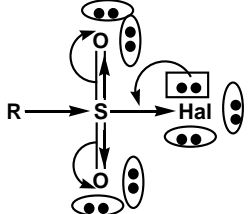
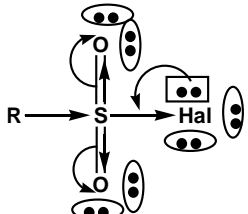
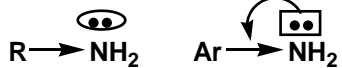
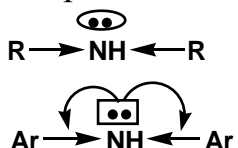
энергии активации лимитирующей стадии и, таким образом, определить преимущественное направление реакции. Реакционная способность разных классов органических соединений зависит от присутствия определенных функциональных групп.


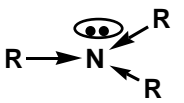
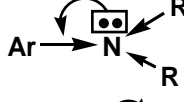
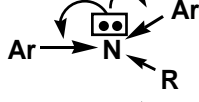
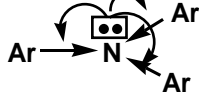
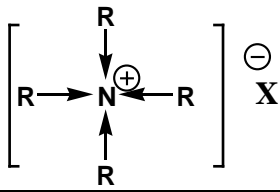
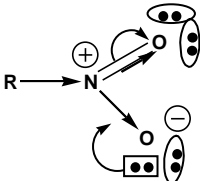
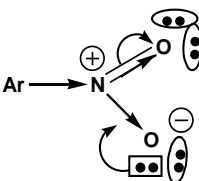
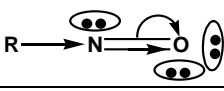
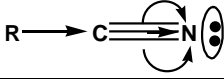
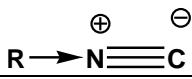
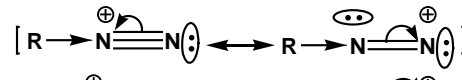
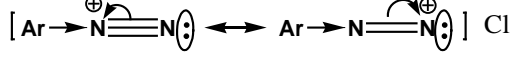

Студенты должны знать электронное строение функциональных групп (таблица 3) и обозначать графически электронное строение гетероатомов (неподеленные пары электронов гетероатомов, пиррольное и пиридиновое состояния, наличие или отсутствие сопряжения).

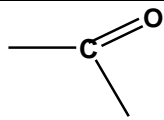
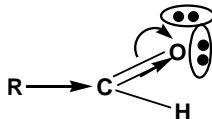
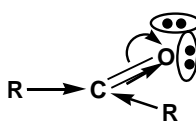
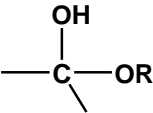
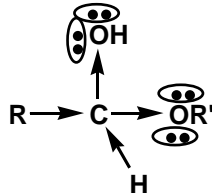
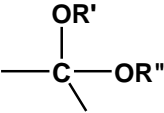
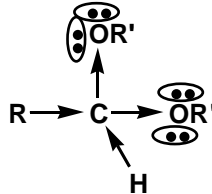
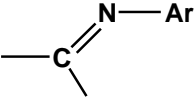
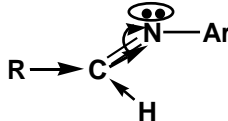
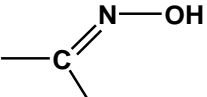
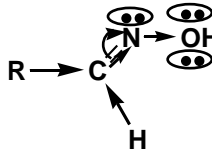
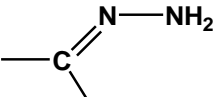
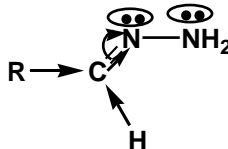
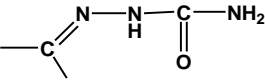
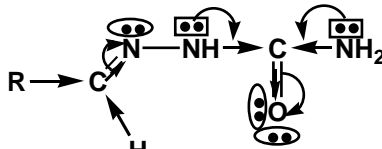
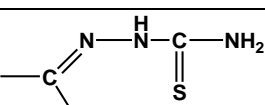
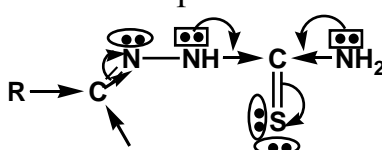
**Таблица 3. Электронное строение функциональных групп некоторых классов органических соединений**

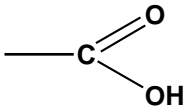
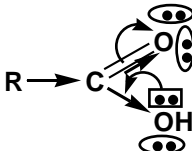
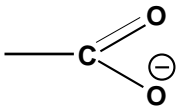
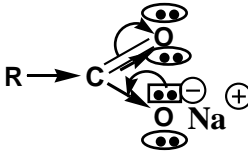
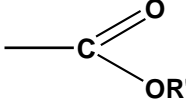
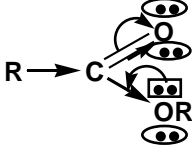
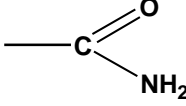
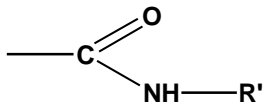
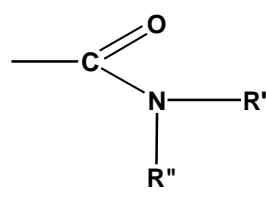
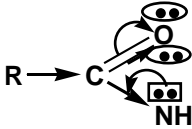
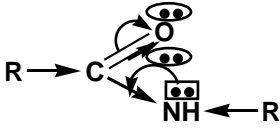
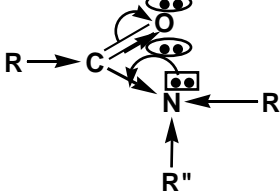
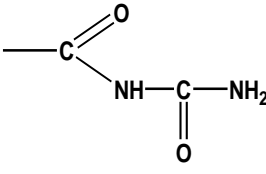
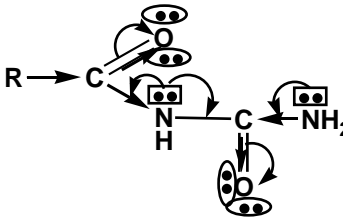
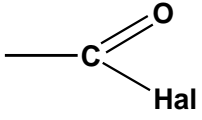
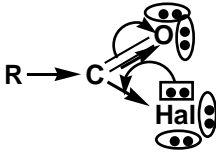
№ п/п	Функциональная группа	Название функциональной группы	Название класса, общая формула
1.	<b>-F, -Cl, -Br, -I (Hal)</b>	Фтор, хлор, бром, иод (галогены)	Галогенопроизводные 
2.	<b>-OH</b>	Гидроксильная	Спирты, фенолы, енолы 
3.	<b>-OR -OAr</b>	Алкоксильная Арилокси-	Простые эфиры 
4.	<b>-SH</b>	Тиольная	Тиолы, тиофенолы 
5.	<b>-SR -SAr</b>	Алкилтиольная (алкилсульфанильная) Арилтиольная (арилсульфанильная)	Сульфиды 



6.	$\text{--S--S--}$	Продукты окисления тиолов и сульфидов	Дисульфиды 	
7.	$\text{--S=O}$		Сульфоксиды 	
8.	$\text{--S(=O)2--}$		Сульфоны 	
9.	$\text{--SO}_3\text{H}$	Сульфоновая	Сульфоновые кислоты 	
10.	$\text{--S(=O)2Hal}$	Производные сульфокислот	Сульфогалогениды 	
11.	$\text{--S(=O)2NH2}$		Сульфамиды 	
12.	$\text{--NH}_2$	Аминогруппа	Амины	Первичные 
13.	$\text{--NH--}$			Вторичные 

14.	$\begin{array}{c} \text{—NH—} \\   \end{array}$		<div style="text-align: center;">  </div> <p>Третичные</p> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div>
15.	$\begin{array}{c}   \\ \text{—N}^+ \\   \end{array}$	аммонийная	<p>Четвертичные соли аммония (основания)</p> <div style="text-align: center;">  </div>
16.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—N}^+ \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$	Нитрогруппа	<p>Нитросоединения</p> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div>
17.	$\text{—N=O}$	Нитрозогруппа	<p>Нитрозосоединения</p> <div style="text-align: center;">  </div>
18.	$\text{—C}\equiv\text{N}$	Цианогруппа	<p>Нитрилы</p> <div style="text-align: center;">  </div>
19.	$\text{—N}\equiv\text{C}$	Изоцианогруппа	<p>Изонитрилы</p> <div style="text-align: center;">  </div>
20.	$\begin{array}{c} + \\ \text{—N}\equiv\text{N} \end{array}$	Диазогруппа	<p>Диазосоединения</p> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div>
21.	$\text{—N=N—}$	Азогруппа	<p>Азосоединения</p> <div style="text-align: center;">  </div>

22.		Карбонильная (оксогруппа)	Альдегиды 
23.			Кетоны 
24.		Производные альдегидов и кетонов	Полуацетали 
25.			Ацетали 
26.			Имины 
27.			Оксимы 
28.			Гидразоны 
29.			Семикарбазоны 
30.			Тиосемикарбазоны 

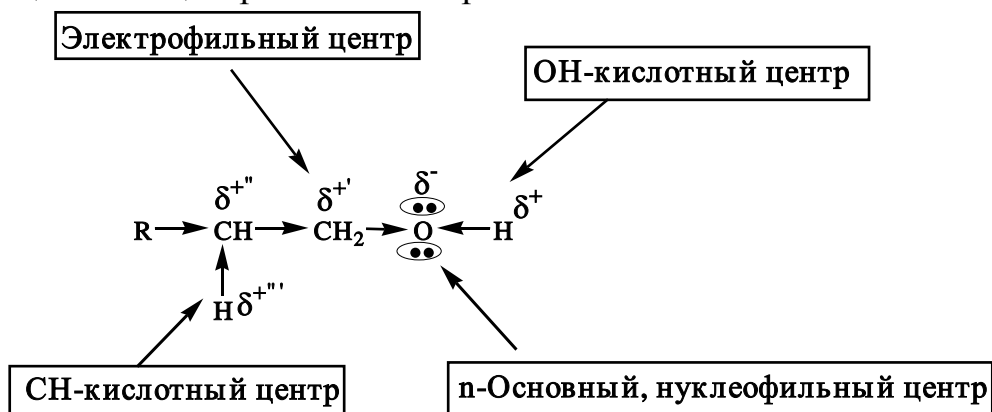
31.		Карбоксиль- ная	Карбоновые кислоты 
32.		Производные карбоновых кислот	Соли карбоновых кислот 
33.			Сложные эфиры 
34.	  		Амиды  незамещенные  монозамещенные  дизамещенные
35.			Уреиды 
36.			Ацилгалогениды (галогенангидриды) 

37.			Ангидриды 
38.			Гидразиды 
39.			Гидроксамовые кислоты 
40.			Имиды 

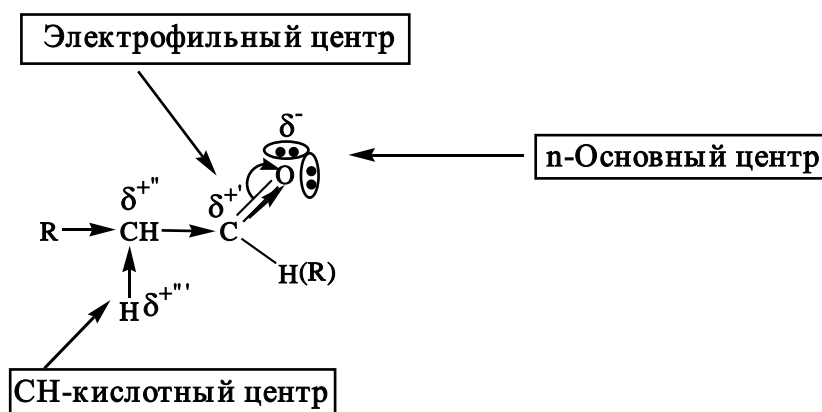
После изучения теоретического курса учебной дисциплины Органическая химия студент должен иметь навык обозначения реакционных центров различных классов органических соединений на основе электронного строения функциональных групп и взаимного влияния атомов:

**Примеры:**

1) Реакционные центры класса спиртов:



2). Реакционные центры класса альдегидов и кетонов:

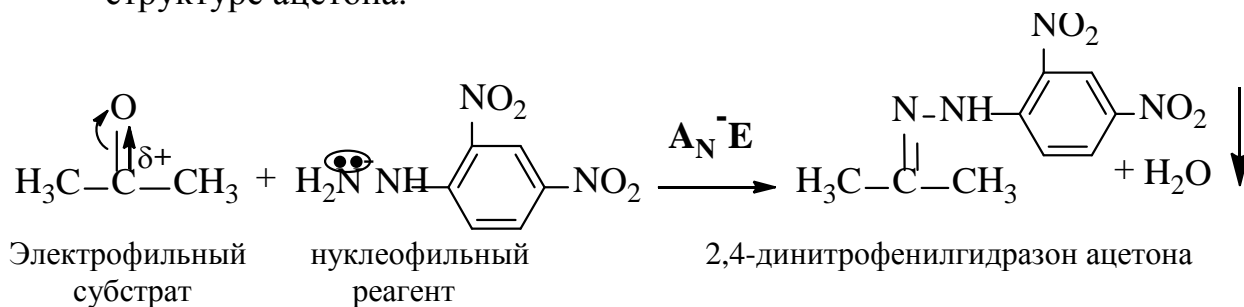


**Алгоритм ответа:**

1. Записать структурную формулу органического соединения.
2. Обозначить графически электронное строение гетероатомов (неподеленные пары электронов гетероатомов, пиррольное и пиридиновое состояния, наличие или отсутствие сопряжения).
3. Указать с помощью прямых стрелок направление распределения электронной плотности по  $\sigma$ -связям (индуктивный эффект).
4. Указать с помощью изогнутых стрелок направление распределения электронной плотности по сопряженной системе (мезомерный эффект).
5. Провести анализ неравномерности распределения электронной плотности и обозначить знаком  $\delta^-$  атомы с повышенной электронной плотностью и  $\delta^+$  - электронодефицитные атомы в молекуле.
6. При выполнении заданий учебно-исследовательской работы (УИРС) следует выделить реакционные центры для предложенных в задании соединений, действующие в каждой конкретной реакции идентификации, и указать тип реакции.

**Пример 1:**

- 1) Качественные реакции для идентификации карбонильной группы в структуре ацетона.



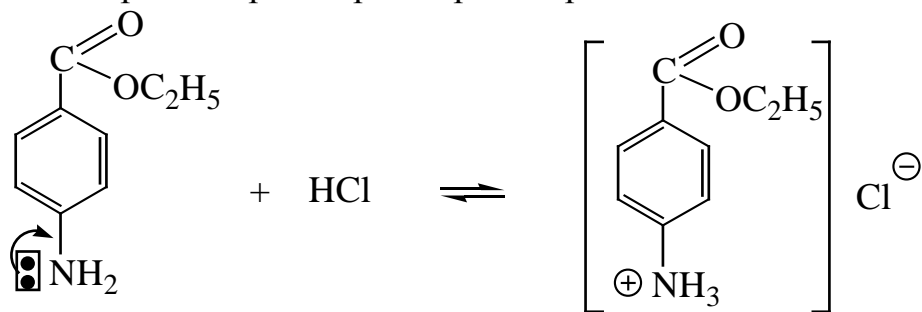
**Тип реакции:**  $A_N-E$

**Внешний признак:** жёлтый осадок.

### Пример 2:

2). Качественные реакции для идентификации аминогруппы в структуре анестезина как первичного ароматического амина.

а) Растворение в растворе хлороводородной кислоты



основание

кислота

4-этилоксикарбонилфениламмония хлорид

**Тип реакции:** кислотнo-основное взаимодействие (солеобразование).

**Внешний признак:** образование прозрачного раствора.

**Практический навык 3. Планировать и выполнять химический эксперимент по качественному функциональному анализу органических соединений, подтверждать структуру на основе физико-химических (спектральных) методов.**

При выполнении практических навыков по органической химии каждый студент получает экспериментальную задачу – образец органического соединения. В задании предлагается определить и доказать с помощью качественного анализа образец какого из двух названных в задании органических соединений представлен студенту. Необходимо провести теоретическое обоснование исследования: классифицировать заданные органические соединения, привести полные схемы качественных реакций на выделенные функциональные группы, указав электронное строение группы, действующие реакционные центры, тип реакций, условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить эти соединения. Затем следует написать план исследования, выполнить эксперимент в соответствии с планом, сделать выводы и защитить экспериментальную работу. После подтверждения преподавателем правильности выполнения экспериментальной работы и сформулированных выводов следует дать этому соединению спектральную характеристику (УФ-, ИК-, ПМР-).

При выполнении практического навыка студент имеет право пользоваться вспомогательными таблицами.

**Список соединений  
для экзаменационных практических навыков**

<i>№</i>	<i>Вещество</i>	<i>№</i>	<i>Вещество</i>
1	Аланин	19	Лактоза
2	Анестезин	20	Мальтоза
3	Анилин	21	Метилэтилкетон
4	Ацетамид	22	Молочная кислота
5	Ацетилсалициловая кислота	23	Мочевина
6	Ацетон	24	Мочевая кислота
7	Бензамид	25	$\alpha$ -пинен
8	Бензойная кислота	26	Салициловая кислота
9	Бутилацетат	27	Сахароза
10	Втор.-бутиловый спирт	28	Сорбит
11	Винная кислота	29	Толуол
12	Глицин	30	Фенол
13	Глицерин	31	Формальдегид
14	Глутаровая кислота	32	Фталевый ангидрид
15	Глюкоза	33	Хинина гидрохлорид
16	Кверцетин	34	Щавелевая кислота
17	Коричная кислота	35	Этанол
18	Кофеин	36	Этиленгликоль

**Алгоритм идентификации органических соединений химическими (выполнение качественных реакций) и физическими методами**

**Учебно-исследовательская работа студента (УИРС).**

**Задание:** доказать присутствие одного из двух заданных веществ и прогнозировать главные спектральные характеристики (УФ-, ИК-, ПМР-) присутствующего в задаче соединения.

**I. Теоретическое обоснование исследования.**

1. Записать формулы органических соединений;



2. Классифицировать органические соединения: обозначить и назвать функциональные группы, назвать класс соединений;
3. Указать физико-химические свойства (агрегатное состояние, цвет, запах, растворимость в воде);
4. Записать полные схемы всех качественных реакций на каждую функциональную группу заданных соединений, а также специфических качественных реакций;
5. Для каждой реакции (для которой это возможно) указать субстрат, реагент, электронное строение и название реакционных центров, обеспечивающих реакцию, тип реакции; назвать продукт реакции; условия выполнения реакции и все её внешние признаки.

## II. Планирование экспериментальной работы с целью:

1. различить заданные соединения;
2. подтвердить строение определенного соединения.

Возможная схема плана исследования:

Реактивы и условия проведения реакции	Название соединения 1	Название соединения 2
1.	+	-
2.	-	+
3.	+	+

Знаком «+» отмечается возможность протекания реакции; знаком «-» отмечается то, что химическая реакция не протекает.

## III. Экспериментальное выполнение качественных реакций в соответствии с планом, необходимой методикой и достижением внешних признаков протекания реакций.

## IV. Составление отчета о выполненном эксперименте.

1. Указать физические свойства исследуемого соединения (определяются визуально и тестом растворимости в воде);
2. По каждой реакции записать: используемые реактивы, последовательность действий и условия выполнения реакции, наблюдаемые результаты в пробирке (по отношению к ожидаемым внешним признакам); вывод об информации о признаках классификации, полученной на основе наблюдаемых результатов выполненной качественной реакции;

3. Записать итоговый вывод об идентичности исследуемого соединения одному из двух соединений, предложенных в задаче.

#### V. Защита результатов выполнения УИРС.

Представить результаты выполненных экспериментов преподавателю с подробным объяснением каждого эксперимента.

#### VI. Прогнозирование спектральных характеристик (УФ, ИК, ПМР) присутствующего в задаче соединения.

**УФ:** возможные виды электронных возбуждений (электронных переходов) и положение  $\lambda_{\max}$  относительно нижней границы регистрируемой области электронного спектра. В случае возможности  $n \rightarrow \pi$  или  $\pi \rightarrow \pi$  электронных возбуждений покажите графически сопряжённую систему в структурной формуле и укажите количество центров в ней.

**ИК:** прогнозируйте спектральные характеристики полной структуры соединения (углеродный скелет + функциональные группы)

Характеристические группы	Характеристические частоты, $\text{см}^{-1}$	
	Валентные колебания	Деформационные колебания

#### ПМР:

- В структурной формуле укажите группы магнитно-эквивалентных протонов, обеспечивающих соответствующий резонансный сигнал.
- Для каждого резонансного сигнала укажите химический сдвиг, интенсивность и мультиплетность.

Группы магнитно эквивалентных протонов	Химический сдвиг $\delta$ , м.д.	Интенсивность	Мультиплетность.

- Изобразите прогнозируемый ПМР спектр.

#### Расчет оценки за УИРС

Каждый вид работы УИРС максимально оценивается в 100 баллов, общее количество баллов – 300.

1. Характеристика строения органических соединений, классификация, физические свойства, качественные реакции письменно – 100 баллов. Полный ответ включает указание типа взаимодействия, реакционных центров (где это возможно), участников реакции как субстрат и реагент, названия продуктов и внешние признаки реакции. За отсутствие качественной реакции снимается процент выполнения, соразмерный с общим количеством качественных реакций для данной комбинации соединений.

2. Планирование, выполнение эксперимента, оформление отчета. Максимально 100 баллов. За каждую ошибку снимается 5 баллов. Идентификация соединения со второй попытки, неверный вывод - снимается 50 баллов.

3. Прогнозирование спектральных характеристик соединения. Максимально 100 баллов.

4. Итоговая оценка выводится в соответствии со шкалой, утвержденной рейтинговой системой оценки знаний.

Итоговая оценка	% от максимального рейтинга
10	96-100%
9	86-95%
8	78-85%
7	72-77%
6	65-71%
5	58-64%
4	51-57%
1-3	менее 51%

## ПРИМЕРЫ УИРС:

### ПРИМЕР 1.

В задаче № 30:

1) Приведите схемы качественных реакций, условия проведения и наблюдаемые признаки протекания, позволяющие различить:

*молочную кислоту и ацетон.*

2) Идентифицируйте вещество, предложенное в задаче.

2) Прогнозируйте главные спектральные характеристики (УФ-,ИК-,ПМР-) присутствующего в задаче соединения.

### Решение.

#### I. Теоретическое обоснование исследования.

Названия, формулы и классификацию по строению углеродного скелета и функциональным группам каждого соединения:

$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">2      1</p> <p style="text-align: center;"><b>Молочная кислота</b></p> <p>1. Карбоксильная группа, карбоновая кислота.</p> <p>2. Гидроксильная группа, вторичный спирт, есть структурный фрагмент</p> <p style="text-align: center;"> <math>  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \quad \text{CH} \quad \text{OH} \\    \\  \text{—}  \end{array}  </math> </p> <p>1,2. α-гидроксикислота.</p>	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">2      1</p> <p style="text-align: center;"><b>ацетон</b></p> <p>1. карбонильная группа, кетон.</p> <p>2. α-метилкетон.</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

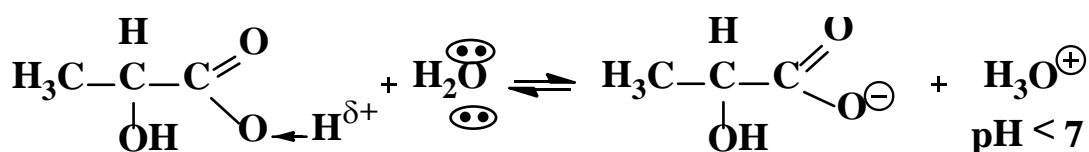
- Физико-химические свойства (агрегатное состояние, цвет, запах, растворимость в воде):

<b>Молочная кислота</b> – бесцветная жидкость с мягким запахом, растворима в воде.	<b>Ацетон</b> – бесцветная подвижная летучая жидкость со специфическим резким запахом, растворима в воде.
------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------

Полные схемы всех качественных реакций, их химическое объяснение, условия проведения и внешние признаки выполнения:

### **Молочная кислота.**

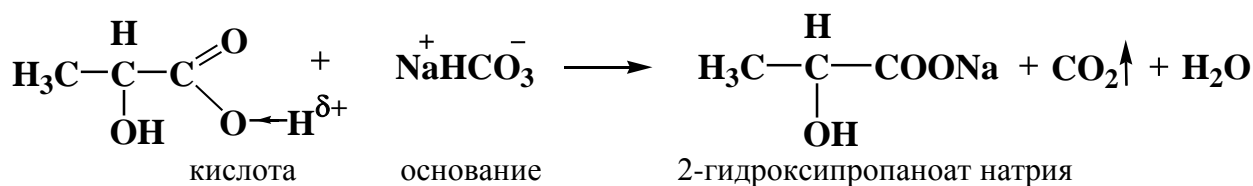
- 1) Качественная реакция для идентификации карбоксильной группы в структуре молочной кислоты как растворимой в воде карбоновой кислоты



Кислота      основание      2-гидроксипропаноат (лактат)

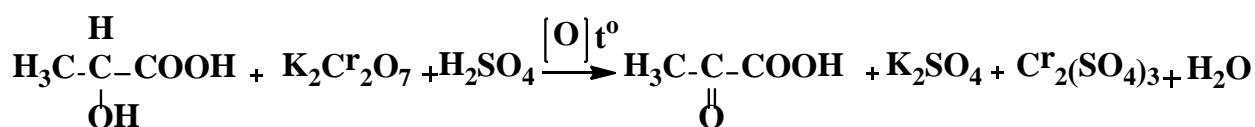
**Тип реакции:** диссоциация, кислотно-основное взаимодействие.

**Внешний признак:** покраснение универсальной индикаторной бумаги.



**Тип реакции:** солеобразование. **Внешний признак:** выделение газа.

- 2) Качественная реакция для идентификации гидроксильной группы вторичного спирта в структуре молочной кислоты.

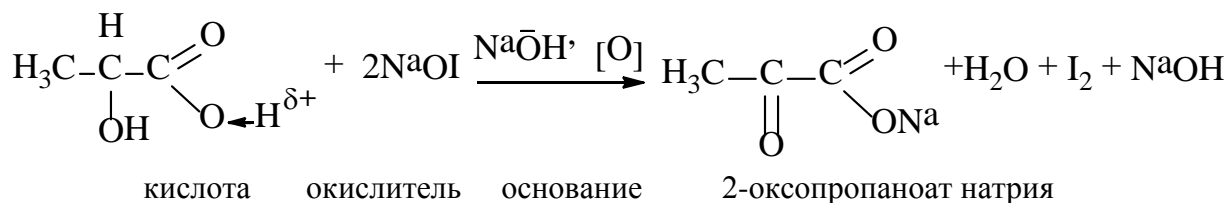


2-оксопропановая кислота

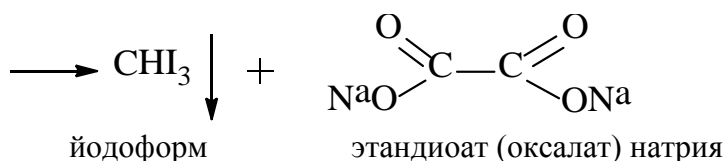
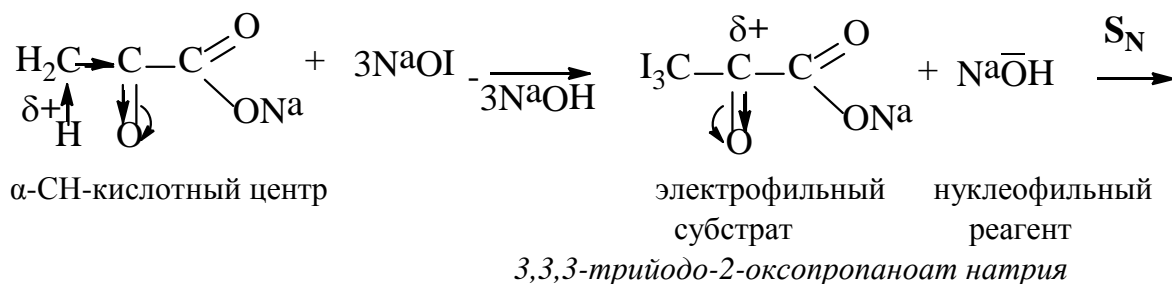
**Внешний признак:** оранжевый раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  изменяется на сине-зелёный раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Продукт окисления молочной кислоты с ФСК не взаимодействует (розово-фиолетовое окрашивание не появляется).

3) Иодоформная проба для идентификации структурного фрагмента

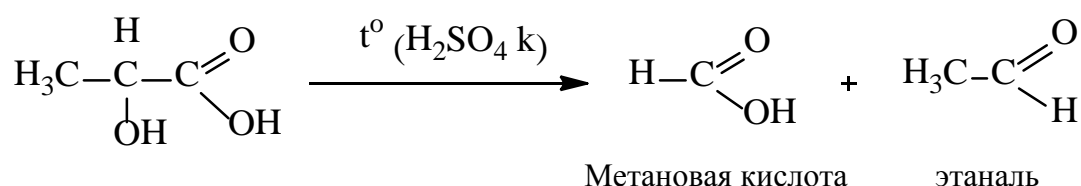
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH} \quad \text{OH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$


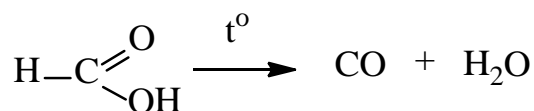
**Тип реакции:** окисление, сопровождающееся солеобразованием.



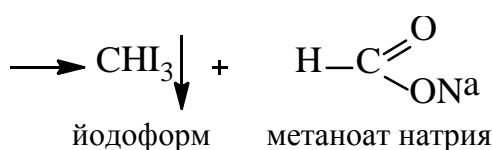
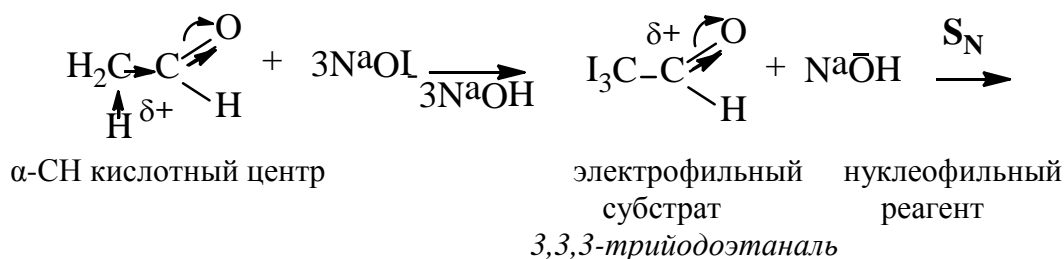
**Внешний признак:** светло жёлтый осадок с запахом йодоформа.

4) Специфическая качественная реакция для идентификации молочной кислоты как α-гидроксикарбоновой кислоты:





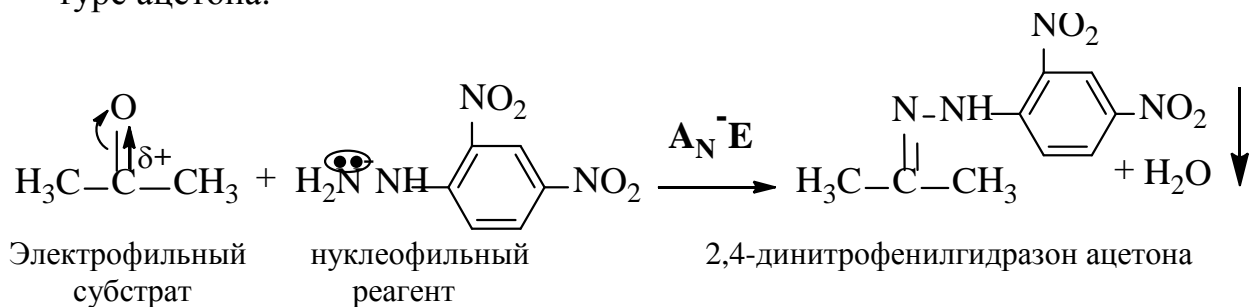
**Внешний признак:** синее пламя



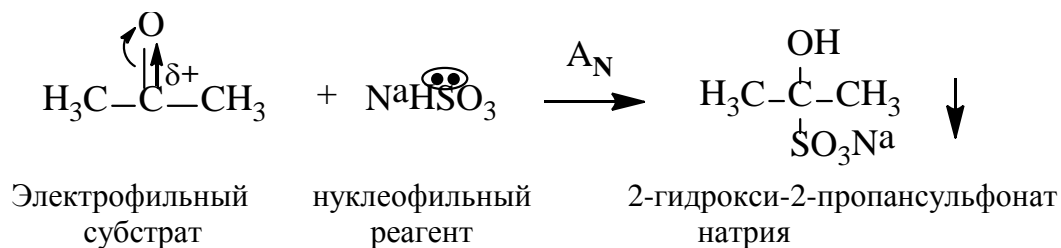
**Внешний признак:** светло жёлтый осадок с запахом йодоформа.

### Ацетон.

- 1) Качественные реакции для идентификации карбонильной группы в структуре ацетона.



**Внешний признак:** жёлтый осадок.



**Внешний признак:** бесцветные кристаллы

- 2) Качественная реакция для идентификации α-метилкето- группы в структуре ацетона как α-метилкетона



#### IV. Отчёт о выполненном эксперименте и V защита экспериментальных результатов в выполнении УИРС.

- 1) Вещество в задаче №30 представляет собой практически бесцветную жидкость с мягким запахом. При добавлении в пробирку нескольких капель жидкого вещества, нескольких капель дистиллированной воды и перемешивании образуется прозрачный раствор, значит вещество растворимо в воде.
- 2) При добавлении 1 капли водного раствора исследуемого вещества №30 на индикаторную бумагу, положенную на предметное стекло, индикаторная бумага приобретает красное окрашивание. Значит исследуемое вещество №30 имеет достаточно выраженные кислотные свойства и возможно, содержит карбоксильную группу карбоновой кислоты.
- 3) Добавление насыщенного раствора  $\text{NaHCO}_3$  к водному раствору исследуемого соединения №30 приводит к выделению пузырьков газа ( $\text{CO}_2$ ). Значит вещество №30 проявляет кислотные свойства более сильные, чем угольная кислота и вытесняет её из её соли. Это подтверждает присутствие в исследуемом соединении №30 карбоксильной группы класса карбоновых кислот.
- 4) Нагревание исследуемого соединения №30 с водными растворами  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к изменению окраски раствора с оранжевой на сине-зелёную  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Значит исследуемое соединение №30 содержит гидроксильную группу первичного или вторичного спирта. Далее отливаем каплю раствора в другую пробирку и добавляем раствор фуксинсернистой кислоты, розового окрашивания не наблюдается. Значит, в пробирке отсутствует альдегид, который мог бы образоваться при окислении первичного спирта. Однако сине зелёное окрашивание в первой пробирке свидетельствует, что происходит окисление спирта. Значит в структуре исследуемого соединения №30 присутствует гидроксильная группа вторичного спирта.
- 5) Нагревание исследуемого соединения №30 с концентрированной серной кислотой сопровождается горением подожжённого у отверстия пробирки газа синим пламенем. Значит среди продуктов реакции образуется муравьиная кислота. А при нагревании вещества №30 с концентрированной серной кислотой газ, отведённый через газоотводную трубку во вторую пробирку с растворами  $\text{I}_2$  и  $\text{NaOH}$ , образует светло жёлтый осадок с запахом йодоформа, то есть идёт йодоформная реакция. Значит второй продукт реакции с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержит  $\alpha$ -метилкетонный фрагмент и может быть идентичен как ацетальдегиду, так и ацетону. Одновременное образование муравьиной кислоты и  $\alpha$ -метилкарбонильного соединения специфически подтверждает принадлежность вещества №30 к классу  $\alpha$ -гидроксикислот и идентичность с молочной кислотой.
- 6) При добавлении 1 капли исследуемого соединения №30 к смеси растворов  $\text{I}_2$  и  $\text{NaOH}$  и слабом нагревании от тепла руки медленно идёт йодо-



формная реакция и медленно образуется светло жёлтый осадок с запахом йодоформа. Положительный результат йодоформной пробы свидетельствует о присутствии в исследуемом соединении №30 как фрагмента  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{—} \text{C} \text{—} \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ , так и  $\alpha$ -метилкетонного фрагмента.

**Вывод:** на основании доказанной принадлежности к классам карбоновых кислот, вторичных спиртов и  $\alpha$ -гидроксикислот, исследуемое вещество №30 идентично *молочной кислоте*.

## VI. Прогнозирование спектральных характеристик (УФ, ИК, ПМР) присутствующего в задаче соединения.

Для прогноза УФ, ИК и ПМР спектра следует записать формулу определённого в задаче соединения и на основании структуры прогнозировать его возможные характеристики.

Соединение в задаче № 30 идентично структуре *молочной кислоты*. Прогнозируем УФ, ИК и ПМР спектры *молочной кислоты*.

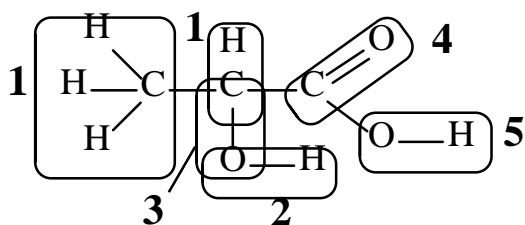
### УФ (электронный) спектр:

На основании структуры следует прогнозировать возможные виды электронных возбуждений (электронных переходов) и положение  $\lambda_{\max}$  относительно нижней границы регистрируемой области электронного спектра.

	$\sigma \rightarrow \sigma^*, \lambda_{\max} < 200 \text{ нм}$ $n \rightarrow \sigma^*, \lambda_{\max} < 200 \text{ нм}$ $\pi \rightarrow \pi^*, \lambda_{\max} < 200 \text{ нм}$ (изолированная $\pi$ -связь) $n \rightarrow \pi^*$ (запрещённый), $\lambda_{\max} > 200 \text{ нм}$ , $\epsilon \leq 100$
--	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### ИК:

Для прогноза ИК (инфракрасного) спектра следует в записанной структуре выделить характеристические группы, соответствующие определённым классам по функциональным группам и по углеродному скелету. Записать диапазоны характеристических частот валентных и деформационных (если возможно) колебаний, симметричных и асимметричных (если возможно), соответствующие каждой характеристической группе с использованием справочных таблиц (расположены на странице курса органической химии для фармацевтического факультета на сайте дистанционного обучения в разделе «справочные материалы» или выдаются на кафедре для занятия).

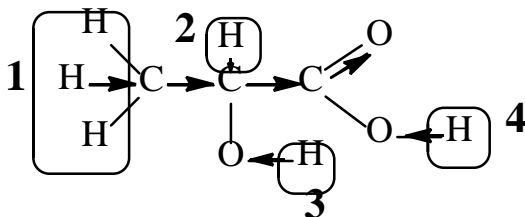


Характеристические группы	Характеристические частоты, см <sup>-1</sup>	
	Валентные колебания	Деформационные колебания
Алканы: 1. С–Н	Асимметричные- 2962-2926 Симметричные- 2872-2853	Асимметричные- 1485-1430 Симметричные- 1380-1340
Спирты вторичные: 2. О–Н 3. С–О	3550-3200 1100	1350-1260
Карбоновые кислоты алифатические: 4. С=О 5. О–Н	1750-1700 Свободные 3550-3500 Связанные 3300-2500	955-890

### ПМР:

Для прогноза ПМР спектра (спектра протонного магнитного резонанса) следует в записанной структуре выделить группы магнитно эквивалентных протонов, обеспечивающих соответствующий резонансный сигнал, а именно группы протонов, отличающиеся химическим сдвигом прежде всего в связях Х-Н с разной полярностью, как в функциональных группах, так и в углеродном скелете. Для каждого резонансного сигнала следует указать химический сдвиг, интенсивность и мультиплетность.

Для прогноза диапазона химических сдвигов следует использовать справочные таблицы (расположены на странице курса органической химии для фармацевтического факультета на сайте дистанционного обучения в разделе «справочные материалы» или выдаются на кафедре для занятия).



Группы магнитно-эквивалентных протонов	Интенсивность	Мультиплетность. $M=n+1$	Химический сдвиг $\delta$ , м.д.
1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	3H	дублет (2)	1.0-1.8
2. $\text{CH}_2\text{XY}$	1H	квадруплет (4)*	3.5-6.6
3. R-OH	1H	синглет (1)*	1.5-5.5
4. R-COOH	1H	синглет (1)	10-13

\*- Протоны NH и OH связей почти всегда дают уширенный синглет независимо от окружения и не расщепляют сигнал соседних протонов.

- Изобразите прогнозируемый ПМР спектр.

### ПРИМЕР 2.

В задаче № 8:

1) Приведите схемы качественных реакций, условия проведения и наблюдаемые признаки протекания, позволяющие различить:

*D-глюкозу и анестезин.*

2) Идентифицируйте вещество, предложенное в задаче.

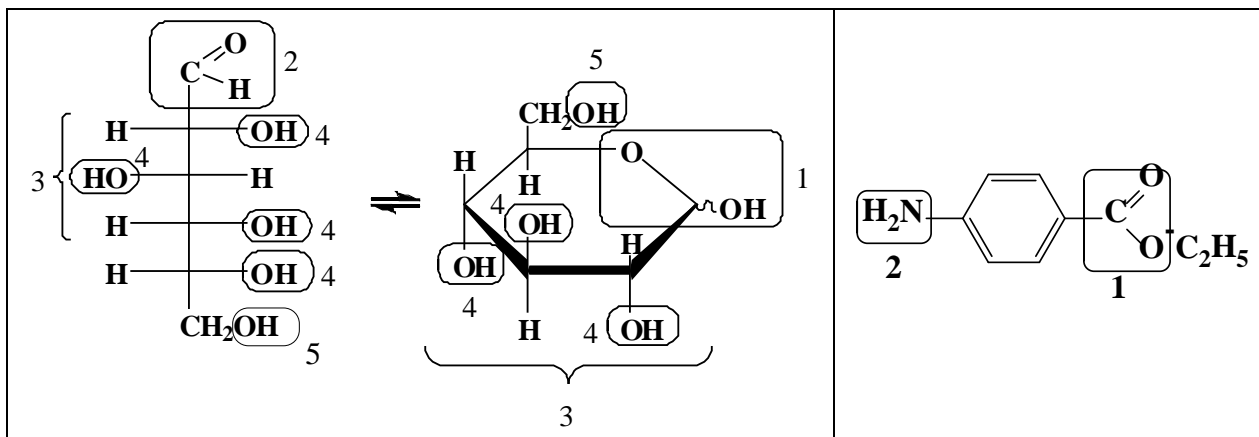
2) Прогнозируйте главные спектральные характеристики (УФ-, ИК-, ПМР-) присутствующего в задаче соединения.

### Решение.

#### I. Теоретическое обоснование исследования.

Названия, формулы и классификация по строению углеродного скелета и функциональным группам каждого соединения с учётом динамического равновесия в водном растворе между таутомерными формами, а также классификация как органического соединения.

D-глюкоза в водном растворе представляет собой смесь пяти таутомерных форм – одной открытой и четырёх циклических форм. Каждая из них содержит функциональные группы, которые обеспечивают одну из качественных реакций. Поэтому для характеристики такого соединения следует записать открытую и как минимум одну из циклических форм, учитывая, что циклические формы имеют одинаковые функциональные группы.



<b>Д-глюкоза:</b> <i>I. Классификация по функциональным группам:</i> 1. Полуацеталь; 2. Карбонильная группа, альдегид; 3,4,5. Гидроксильные группы: 3. Многоатомный вицинальный спирт; 4. Вторичный спирт; 5. Первичный спирт. <i>II. Классификация как органического соединения:</i> 1. Моносахарид 2. Альдогексоза	<b>Анестезин:</b> 1. Алкоксикарбонильная группа, сложный эфир. 2. Аминогруппа, первичный ароматический амин.
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

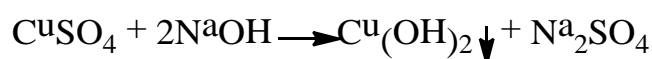
Физико-химические свойства (агрегатное состояние, цвет, запах, растворимость в воде):

<b>Д-глюкоза</b> – белое твёрдое вещество, хорошо растворимое в воде.	<b>Анестезин</b> – белое твёрдое вещество, нерастворимое в воде, растворимое в кислотах.
-----------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------

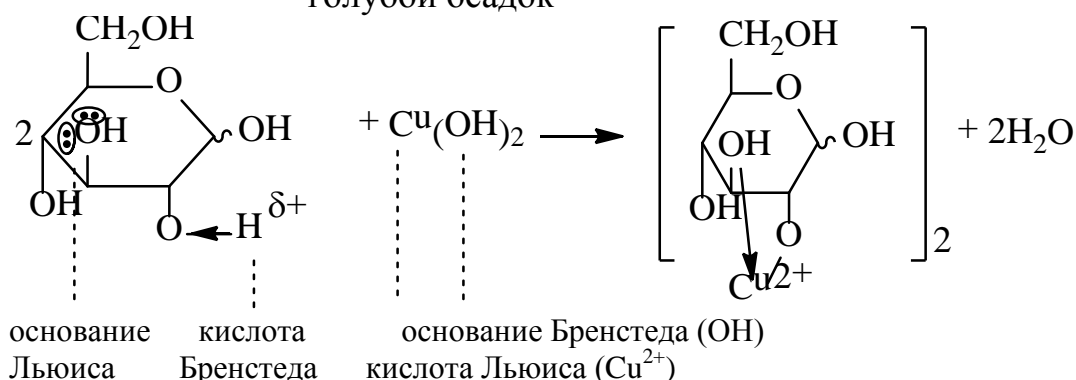
Полные схемы всех качественных реакций, их химическое объяснение, условия проведения и внешние признаки выполнения:

### **Д-глюкоза**

1) Качественная реакция для идентификации многоатомного вицинального спирта в структуре Д-глюкозы как моносахарида.



голубой осадок

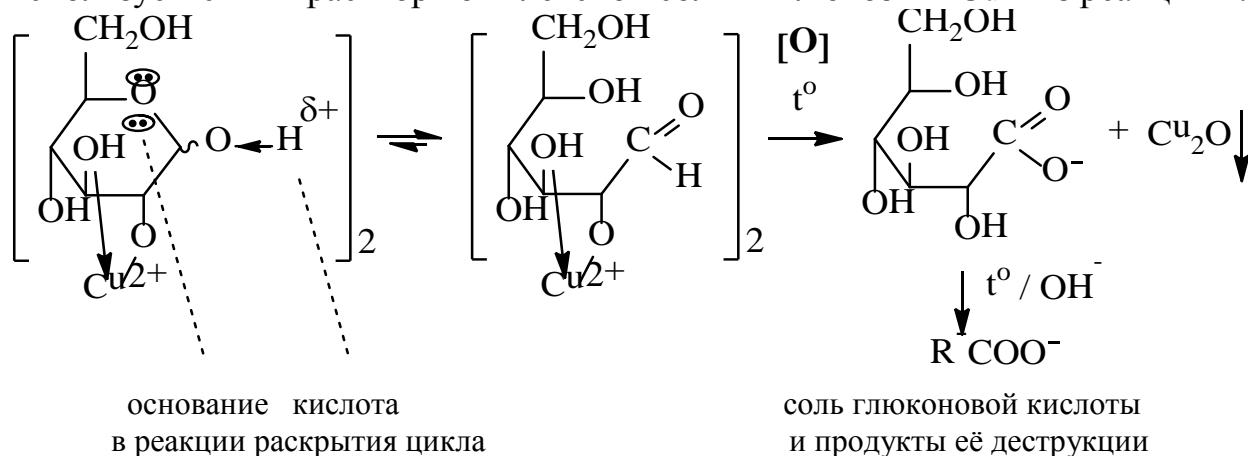


**Тип реакции:** комплексообразование.

**Внешний признак:** растворение голубого осадка и образование синего раствора.

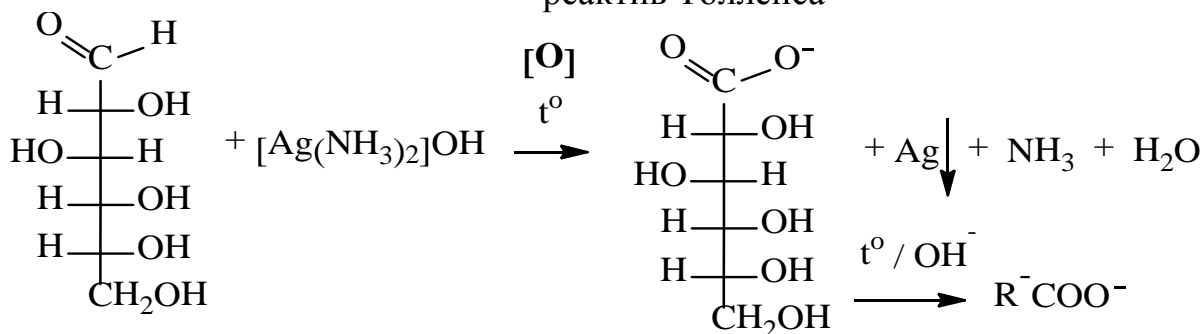
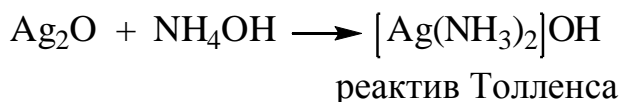
2) Качественные реакции для идентификации альдегидной группы в структуре Д-глюкозы как альдозы.

- а) Реакция медного зеркала с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при нагревании. Для её выполнения используем синий раствор комплексной соли D-глюкозы и  $\text{Cu}^{2+}$  из реакции 1.



**Внешний признак:** кирпично-красный осадок оксида меди (I).

- б) Реакция серебряного зеркала с реактивом Толленса:

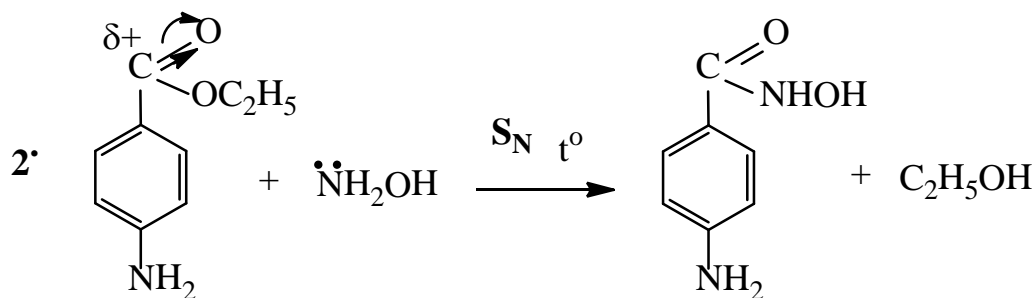
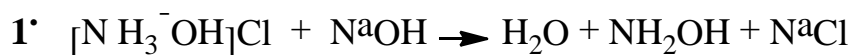


Соль глюконовой кислоты и продукты её деструкции

**Внешний признак:** налёт серебра на внутренних стенках пробирки (серебряное зеркало).

### Анестезин

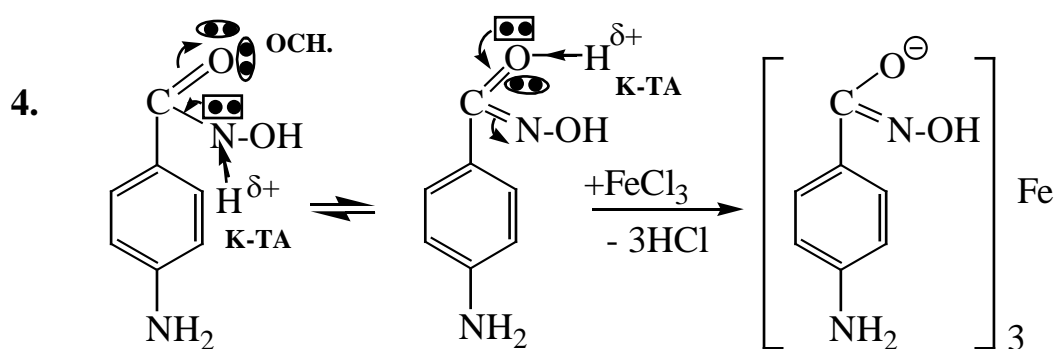
- 1) Качественная реакция для идентификации алкоксикарбонильной группы в структуре анестезина как сложного эфира – гидроксамовая проба.



Электрофильный субстрат      нуклеофильный реагент      4-аминобензгидроксамовая кислота      этанол



до красного окрашивания универсальной индикаторной бумаги



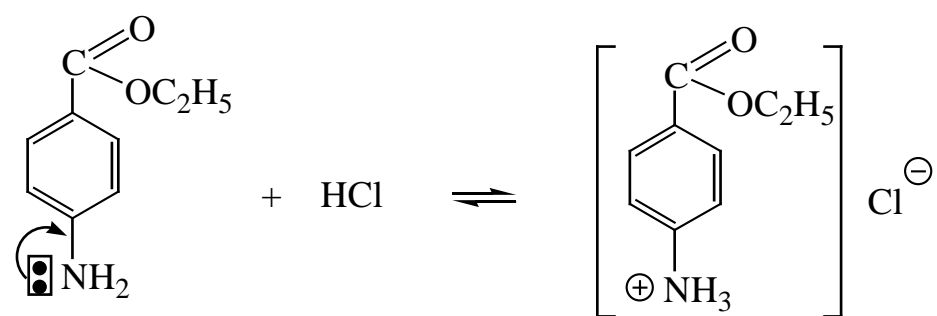
4-аминобензгидроксамат железа

**Внешний признак:** вишнёвое окрашивание

**Примечание:** после добавления раствора HCl до кислой реакции среды по индикатору обратимо образуется соль аммония по аминогруппе 4-аминобензгидроксамовой кислоты, но на образовании внешнего признака реакции это не отражается.

2) Качественные реакции для идентификации аминогруппы в структуре анестезина как первичного ароматического амина.

а) Растворение в растворе хлороводородной кислоты



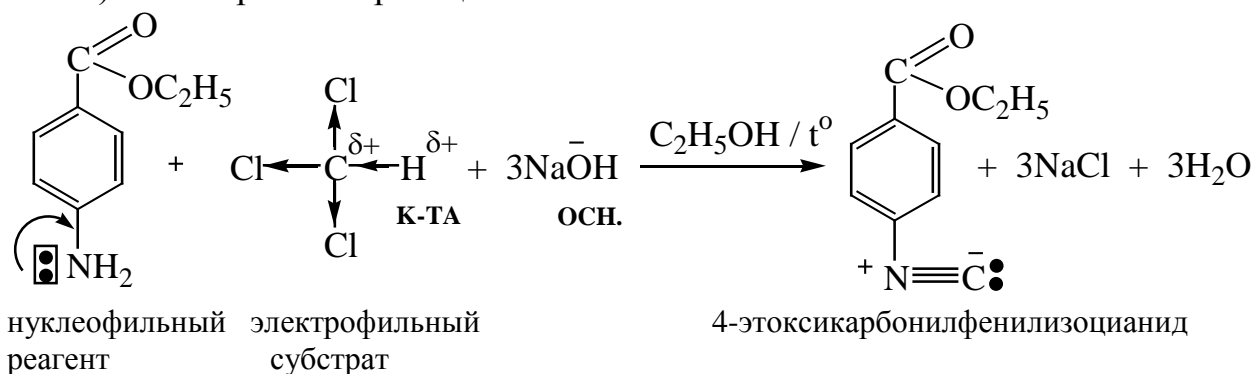
основание

кислота

4-этилоксикарбонилфениламмония хлорид

**Внешний признак:** образование прозрачного раствора

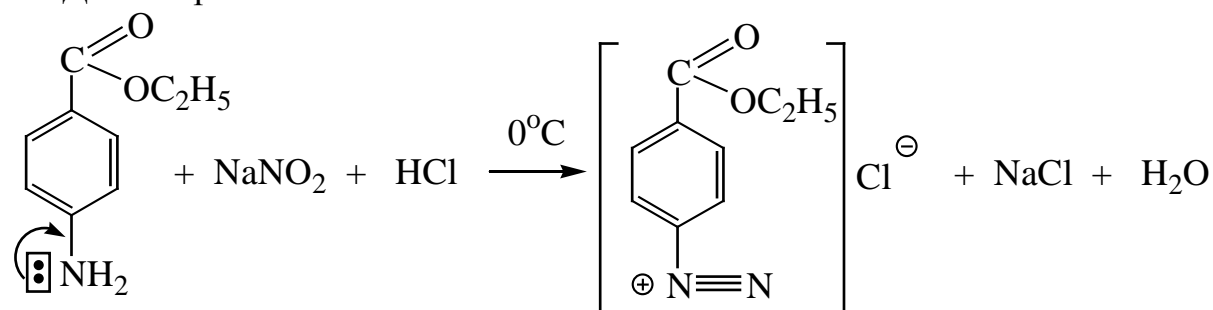
б) Изонитрильная реакция:



**Внешний признак:** тошнотворный запах изонитрила (изоцианида)

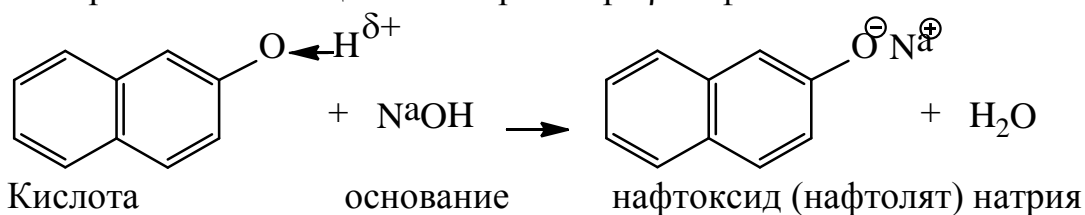
в) Диазотирование с азотистой кислотой с последующим азосочетанием.

в1. Диазотирование



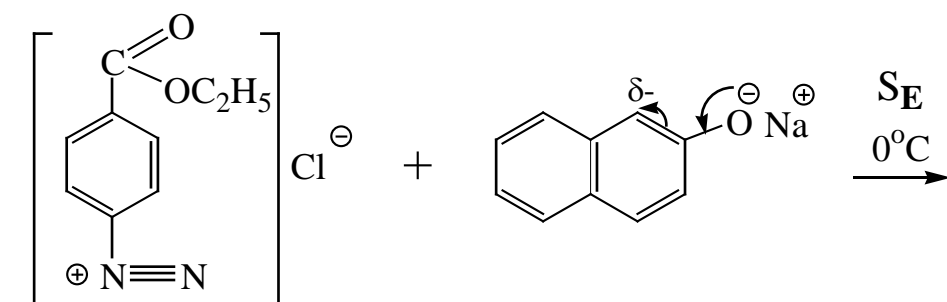
**Внешний признак:** бесцветный раствор.

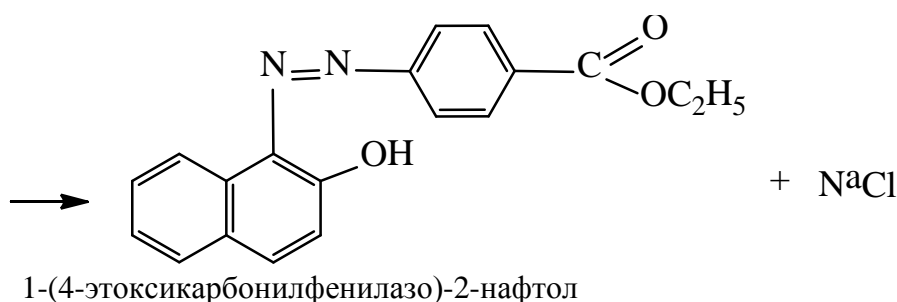
в2. Приготовление щелочного раствора β-нафтола:



**Тип реакции:** солеобразование. **Внешний признак:** прозрачный раствор.

в3. Азосочетание:





**Внешний признак:** оранжевое окрашивание.

Замечание: реакцию с бромной водой для идентификации ароматического амина для анестезина выполнять нецелесообразно, поскольку сам анестезин – твёрдый белый порошок, нерастворимый в воде и продукт бромирования ароматического кольца в молекуле анестезина также белое твёрдое вещество, нерастворимое в воде. Поэтому невозможно наблюдать внешний признак реакции бромирования анестезина.

## II. План экспериментального исследования:

При составлении плана эксперимента сначала целесообразно запланировать и выполнить те качественные реакции, которые позволят различить заданные соединения, то есть дадут положительный результат только с одним из двух соединений. Затем реакции, которые могут дать похожий положительный результат с каждым из двух веществ, но нужны для того, чтобы подтвердить особенности строения исследуемого соединения.

<b>Реактивы и условия проведения реакции</b>	<b>D-глюкоза</b>	<b>Анестезин</b>
1. H <sub>2</sub> O	+, растворяется	-, не растворяется
2. HCl, 10% раствор	-	+
3. Cu(OH) <sub>2</sub> (CuSO <sub>4</sub> , NaOH).	+	-
4. Cu(OH) <sub>2</sub> (CuSO <sub>4</sub> , NaOH) / t <sup>0</sup> .	+	-
5. Комплекс реакций: а) NaNO <sub>2</sub> , HCl (конц.), лёд, 0°C; б) β-нафтол, NaOH, лёд, 0°C.	-	+
6. Комплекс реакций: а) [NH <sub>3</sub> OH]Cl, NaOH, t <sup>0</sup> (кипение); б) HCl, 10% раствор до pH<7 по индикатору (инд. бумага); в) FeCl <sub>3</sub> .	-	+

**III. Экспериментальное выполнение** качественных реакций в соответствии с планом, необходимой методикой и достижением внешних признаков протекания реакций.



#### IV. Отчёт о выполненном эксперименте и V защита экспериментальных результатов выполнения УИРС.

- 1) Вещество в задаче №8 представляет собой белое твёрдое вещество. При добавлении в пробирку небольшого количества вещества, нескольких капель дистиллированной воды и перемешивании, не образуется прозрачный раствор и отсутствует смачивание крупинок осадка, значит вещество не растворимо в воде. На основании отсутствия растворимости в воде можно сделать предположение, что вещество №8 может быть идентично анестезину.
- 2) При добавлении водного 10% раствора  $\text{HCl}$  к суспензии исследуемого вещества №8 в воде и перемешивании, происходит растворение осадка. Значит исследуемое вещество №8 имеет достаточно выраженные основные свойства и возможно, содержит аминогруппу класса аминов.
- 3) Выполнение реакций с  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NaOH}$  не имеет химического смысла. Так как в задаче может быть представлено только одно соединение из двух, а по результатам 1 и 2 пунктов искомое соединение не может быть глюкозой.
- 4) Для выполнения реакций диазотирования и азосочетания предварительно готовим раствор  $\beta$ -нафтола в растворе  $\text{NaOH}$ . При добавлении в пробирку к порошку исследуемого соединения №8 концентрированного раствора  $\text{HCl}$  и кусочка льда при перемешивании образуется прозрачный бесцветный раствор. Далее при добавлении по каплям водного раствора  $\text{NaNO}_2$  и перемешивании, не происходит изменений и остаётся бесцветный прозрачный раствор. Далее при быстром добавлении в пробирку щелочного раствора  $\beta$ -нафтола образуется оранжевое окрашивание. Значит исследуемое соединение №8 содержит аминогруппу класса первичного ароматического амина.
- 5) Для выполнения гидроксамовой пробы
  - а) к исследуемому соединению №8 добавляем водные растворы  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$  и  $\text{NaOH}$  и нагреваем,
  - б) далее охлаждаем и добавляем водный 10% раствор  $\text{HCl}$  и перемешиваем. Каплю продукта с помощью стеклянной палочки наносим на индикаторную бумагу, положенную на предметное стекло. Выполняем пункт б) до образования красного окрашивания универсальной индикаторной бумаги, это свидетельствует о достижении кислой реакции среды.
  - в) после добавления  $\text{FeCl}_3$  образуется вишнёвое окрашивание. Значит исследуемое соединение №8 содержит функциональную группу класса функционального производного карбоновой кислоты, в условиях задачи – сложного эфира.

**Вывод:** на основании доказанной принадлежности к классам первичного ароматического амина и функционального производного карбоновых кислот исследуемое вещество №8 идентично *анестезину*.

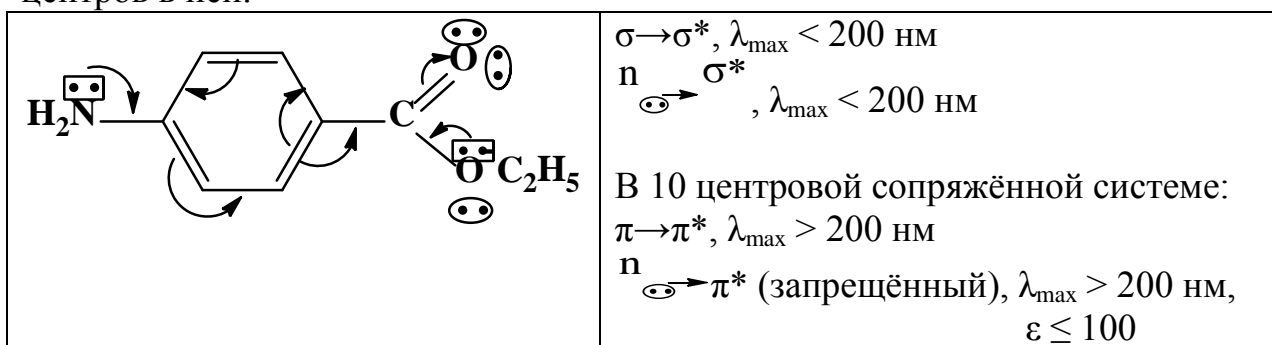
## VI. Прогнозирование спектральных характеристик (УФ, ИК, ПМР) присутствующего в задаче соединения.

Для прогноза УФ, ИК и ПМР спектра следует записать формулу определённого в задаче соединения и на основании структуры прогнозировать его возможные характеристики.

Соединение в задаче № 8 идентично структуре *анестезина*. Прогнозируем УФ, ИК и ПМР спектры *анестезина*:

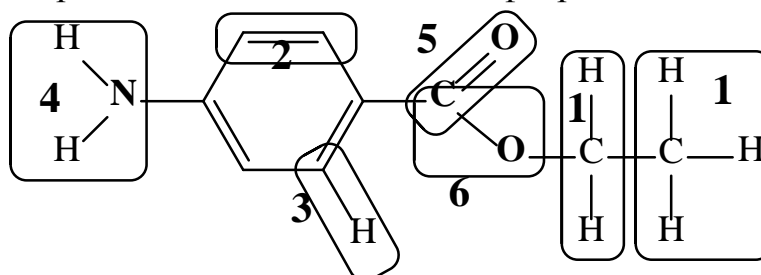
### УФ (электронный) спектр:

На основании структуры следует прогнозировать возможные виды электронных возбуждений (электронных переходов) и положение  $\lambda_{\max}$  относительно нижней границы регистрируемой области электронного спектра. Для возможности  $n \rightarrow \pi^*$  или  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронных возбуждений следует показать графически сопряжённую систему в структурной формуле и указать количество центров в ней.



### ИК:

Для прогноза ИК (инфракрасного) спектра следует в записанной структуре выделить характеристические группы, соответствующие определённым классам по функциональным группам и по углеродному скелету. Записать диапазоны характеристических частот валентных и деформационных (если возможно) колебаний, симметричных и асимметричных (если возможно), соответствующие каждой характеристической группе с использованием справочных таблиц (расположены на странице курса органической химии для фармацевтического факультета на сайте дистанционного обучения в разделе «справочные материалы» или выдаются на кафедре для занятия).

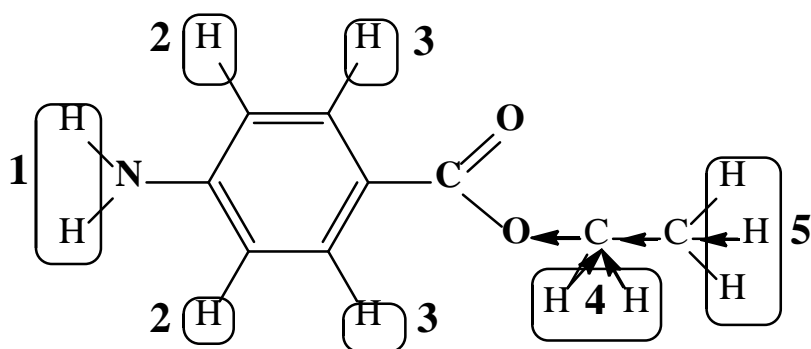


Характеристические группы	Характеристические частоты, см <sup>-1</sup>	
	Валентные колебания	Деформационные колебания
Алканы: 1. C–H	Асимметричные- 2962-2926 Симметричные- 2872-2853	Асимметричные- 1485-1430 Симметричные- 1380-1340
Арены: 2. C <sub>ар.</sub> =C <sub>ар.</sub>  3. C <sub>ар.</sub> -H	~1600, ~1580, ~1500, ~1450  3100-3000	  840-810
Амины первичные ароматические: 4. -NH <sub>2</sub>	Асимметричные – ~3500 Симметричные - ~3400	~1650-1580 ~900-650
Сложные эфиры ароматических кислот: 5. C=O 6. C–O–C	1730-1715 1300-1250, 1150-1100	

### **ПМР:**

Для прогноза ПМР спектра (спектра протонного магнитного резонанса) следует в записанной структуре выделить группы магнитно эквивалентных протонов, обеспечивающих соответствующий резонансный сигнал, а именно группы протонов отличающиеся химическим сдвигом прежде всего в связях Х-Н с разной полярностью, как в функциональных группах, так и в углеродном скелете. Для каждого резонансного сигнала следует указать химический сдвиг, интенсивность и мультиплетность.

Для прогноза диапазона химических сдвигов следует использовать справочные таблицы (расположены на странице курса органической химии для фармацевтического факультета на сайте дистанционного обучения в разделе «справочные материалы» или выдаются на кафедре для занятия).



Группы магнитно эквивалентных протонов	Интенсивность	Мультиплетность. $M=n+1$	Химический сдвиг $\delta$ , м.д.
1. $\text{ArNH}_2$	2H	синглет (1)	3-5
2. $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$	2H	дублет (2)	6.3-8.5
3. $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$	2H	дублет (2)	6.3-8.5
4. $\text{R-COOCH}_2\text{R}$ ( $\text{R-COOCH}_3$ )	2H	квадруплет (4)	3.6-3.9
5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	3H	триплет (3)	1.0-1.8

- Изобразите прогнозируемый ПМР спектр.

#### Практический навык 4. Планировать и выполнять химический эксперимент по синтезу и очистке органических соединений.

**Органический синтез** нацелен на получение веществ с заданными физическими, химическими и биологическими свойствами. Современный органический синтез многогранен и позволяет получать практически любые органические молекулы. На занятиях по органической химии студенты знакомятся с теоретическими основами органического синтеза, методами очистки продуктов синтеза, осваивают навыки работы с химической посудой, сборки приборов, проведения процессов синтеза и очистки полученных продуктов.

Для проведения органического синтеза необходимо:

- выбрать исходные соединения для синтеза;
- представить химизм синтеза (схема реакции, условия проведения синтеза, предусмотреть количество стадий синтеза, рассчитать соотношение и концентрацию исходных соединений и т.д.);
- выбрать химическую посуду для синтеза, зарисовать, а затем собрать прибор для синтеза;
- сделать загрузку исходных соединений и провести органический синтез (методика синтеза);
- отделить и очистить полученный продукт синтеза.

## Примеры синтезов.

### 1. Синтез аспирина.

Исходные соединения: салициловая кислота и уксусный ангидрид.

Схема реакции синтеза ацетилсалициловой кислоты:

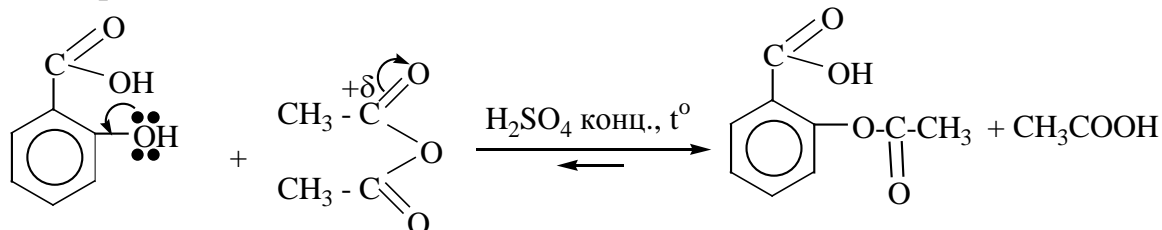
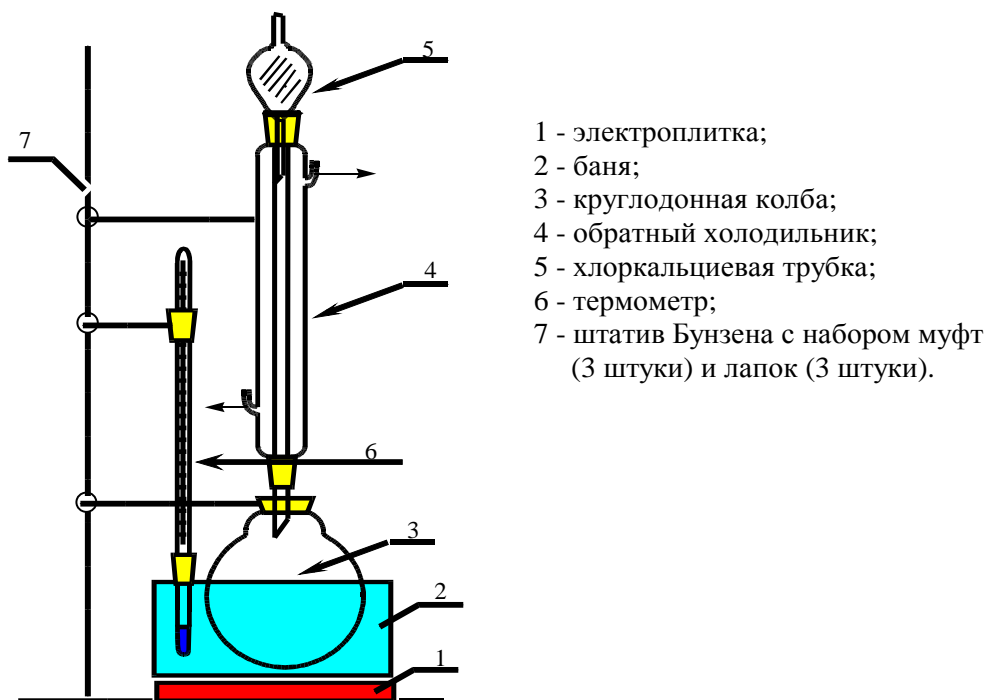


Схема прибора для синтеза



**Сборка прибора для синтеза** (в соответствии со схемой прибора):

- 1) электроплитку и баню установить на основание штатива;
- 2) колбу закрепить на стержне штатива; для этого сначала закрепляют муфту с лапкой; лапка должна **опираться на муфту, а не висеть**; зажим на лапке должен **располагаться справа**;
- 3) опускают колбу, чтобы расстояние между дном бани и колбой было не менее 1 см.
- 4) холодильник (с помощью муфты с лапкой) закрепляют точно над колбой, не соединяя с ней; зажим лапки должен располагаться **справа**;
- 5) выполняют загрузку колбы в соответствии с методикой синтеза;

- 6) холодильник соединяют с колбой (для этого несколько ослабляют зажим лапки, которая удерживает холодильник, и опускают холодильник до контакта керна холодильника с муфтой колбы);
- 7) хлоркальциевой трубкой закрывают холодильник;
- 8) подключают воду; для этого верхний шланг холодильника опускают в сток раковины, нижний шланг соединяют с водопроводным краном и осторожно включают воду; вода, после заполнения холодильника, должна вытекать через верхний шланг тонкой струей;
- 9) термометр закрепляют на стержне штатива так, чтобы его шарик находился в содержимом бани, не касаясь ее дна; при использовании нагревателя с терморегулятором термометр не нужен;
- 10) баню заполняют теплоносителем (например, водой) так, чтобы верхний уровень смеси в колбе был несколько выше уровня теплоносителя;
- 11) включают нагревание.

Процесс синтеза аспирина состоит из двух главных операций:

- 1) собственно синтез;
- 2) отделение полученного продукта от реакционной смеси.

#### **Методика синтеза ацетилсалициловой кислоты.**

1. В круглодонную колбу емкостью 25-30 мл помещают 3.1 г салициловой кислоты, 6 мл уксусного ангидрида, 3-4 капли концентрированной  $H_2SO_4$  (или 6-8 капель 85%  $H_3PO_4$ ). Колбу со смесью закрывают обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой.

2. Смесь нагревают 60 минут на водяной бане при температуре 70-80°C, затем увеличивают температуру бани до 90-95°C и нагревают еще около 1 часа.

3. Выключают электроплитку. При помощи полотенца (**осторожно**) убирают электроплитку и нагретую баню.

4. Смесь охлаждают в бане с ледяной водой до прекращения образования кристаллов.

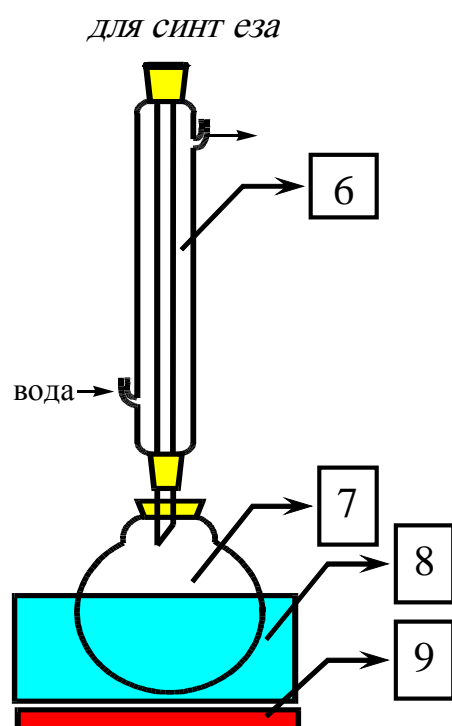
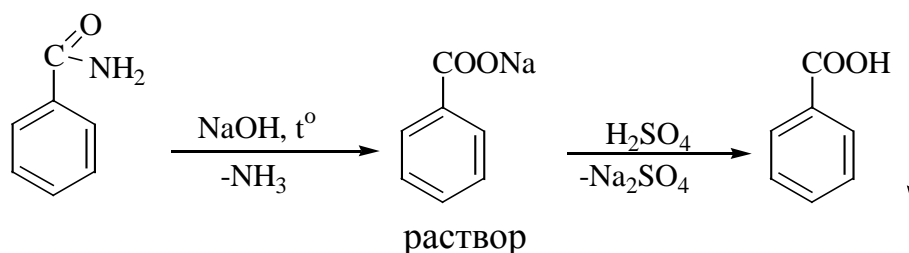
Отделение и очистку продукта проводят с помощью фильтрования при пониженном давлении.

Полученные кристаллы ацетилсалициловой кислоты вместе с фильтровальной бумагой переносят в чистую чашку Петри и сушат на воздухе.

## 2 Синтез бензойной кислоты щелочным гидролизом бензамида.

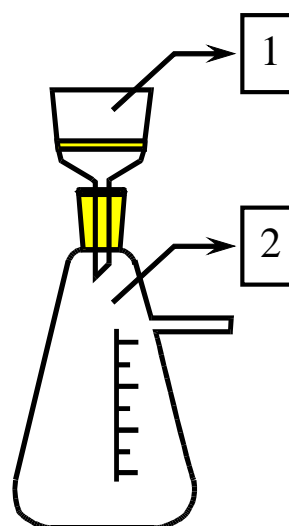
Исходные соединения: бензамид, гидроксид натрия.

Схемы реакций:



- 6 – холодильник;  
7 – круглодонная колба;  
8 – водяная баня;  
9 – электроплитка;  
– воронка с коротким основанием;  
– мерный цилиндр (пробирка);  
– стеклянная палочка;  
– стакан 300-500 мл.

*для фильтрования*



- 1 – воронка Бюхнера;  
2 – толстостенная колба;  
– фильтровальная бумага;  
– чашка Петри.

**Сборка прибора для синтеза** (в соответствии со схемой прибора):

1. Круглодонную колбу на 50-100 мл закрепляют на штативе Бунзена.
2. Делают загрузку колбы в соответствии с методикой синтеза.
3. Собирают прибор по схеме для синтеза.

4. Нагревание выполняют в соответствии с методикой синтеза.
5. После окончания синтеза:
  - 1) выключают нагревание и убирают водяную баню с электроплиткой;
  - 2) охлаждают колбу с реакционной смесью и разбирают прибор.
6. Для выделения бензойной кислоты из раствора реакционную смесь обрабатывают серной концентрированной кислотой по каплям до прекращения осаждения продукта.
7. Кристаллы бензойной кислоты отделяют фильтрованием при пониженном давлении на воронке Бюхнера. Промывают холодной водой (2-3 раза).

#### **Методика синтеза:**

1. В круглодонную колбу (50 мл), снабженную обратным холодильником, помещают 1,2г бензамида и 5 мл 20% раствора NaOH.
2. Смесью нагревают на водяной бане 2 часа.
3. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры
4. Подкисляют по каплям концентрированной  $H_2SO_4$  до прекращения выделения осадка бензойной кислоты.
5. Выделившуюся бензойную кислоту отделяют от раствора фильтрованием под вакуумом (водоструйный насос).
6. Бензойную кислоту на фильтре промывают 3-5 раз небольшими порциями холодной дистиллированной воды.
7. Промытые кристаллы бензойной кислоты вместе с фильтровальной бумагой переносят в чистую чашку Петри и сушат на воздухе.
8. Сухой продукт взвешивают и рассчитывают выход «сырой» бензойной кислоты.

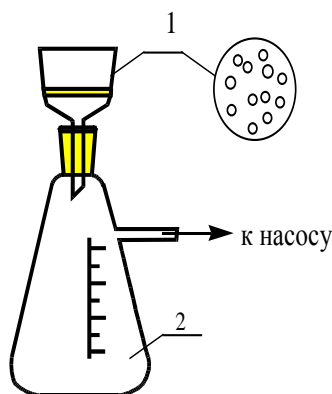
#### **Очистка органических соединений.**

##### **Фильтрование при пониженном давлении**

Фильтрование при пониженном давлении (фильтрование в «вакууме») применяется для улучшения качества отделения осадков от жидкости и увеличения скорости процесса фильтрования.



Схема прибора и фото для фильтрования при пониженном давлении:



- 1 - керамическая воронка (воронка Бюхнера);
- 2 - толстостенная колба (колба Бунзена);
- водоструйный насос;
- фильтровальная бумага.

### Методика:

1. Керамическую воронку (воронку Бюхнера) соединяют плотно с толстостенной стеклянной колбой (колба Бунзена). Для улучшения герметичности соединительную пробку воронки можно смочить водой.

2. Основание воронки закрывают кружком фильтровальной бумаги, причем, диаметр кружка должен точно соответствовать внутреннему диаметру воронки.

3. Фильтр смачивают небольшим количеством растворителя, который используется при перекристаллизации. В данном синтезе можно смочить фильтр водой.

4. Присоединяют отвод колбы Бунзена к водоструйному насосу при помощи вакуумного шланга, смоченного глицерином.

5. Включают водоструйный насос. Фильтровальная бумага в воронке должна плотно «прилипнуть» к воронке.

6. Охлажденную смесь из колбы переносят в воронку Бюхнера готового для работы прибора для фильтрования, который подключен к водоструйному насосу.

7. После полного отделения жидкости, кристаллы на фильтре промывают несколько раз (2-3 раза), холодной водой. Для этого отсоединяют шланг колбы Бунзена от водоструйного насоса, смачивают кристаллы на фильтре небольшим количеством холодной воды (должна получиться «кашица»), осторожно перемешивают и подключают насос до полного отделения жидкости от кристаллов. Рекомендуется отжать кристаллы на фильтре при включенном насосе.

## **Перекристаллизация.**

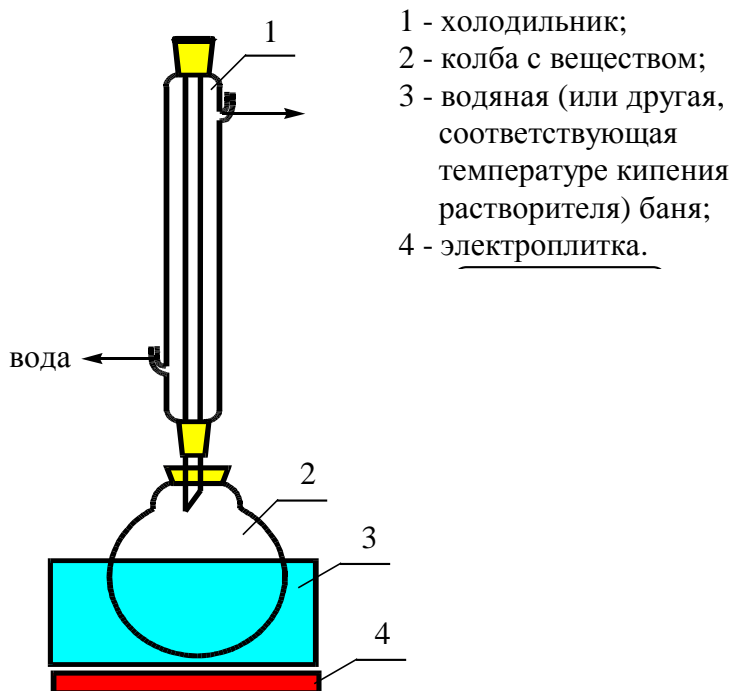
### **Пример: очистка ацетилсалициловой кислоты.**

Работа по очистке твердого вещества методом перекристаллизации состоит из следующих этапов:

1. выбор хорошего растворителя для перекристаллизации (хороший растворитель плохо растворяет вещество при комнатной температуре и хорошо растворяет вещество при нагревании).;
2. получение горячего насыщенного раствора очищаемого вещества в выбранном растворителе;
3. «горячее» фильтрование насыщенного раствора (выполняется, если горячий раствор содержит видимые твердые примеси);
4. охлаждение фильтрата и кристаллизация очищаемого вещества;
5. отделение кристаллизованного вещества от маточного раствора;
6. промывка кристаллов;
7. сушка кристаллов.

### **Получение горячего насыщенного раствора.**

1. Закрепляем на штативе колбу (круглодонная или коническая).
2. Помещаем в колбу навеску вещества и добавляем к нему известный небольшой объем растворителя, чтобы растворитель слегка покрыл вещество в колбе. Если при нагревании происходит кипение растворителя, необходимо добавить центры кипения.
3. Опускаем колбу в водяную баню.
4. Закрепляем на штативе обратный холодильник, подключаем воду.
5. Ослабив зажим лапки, закрепляющий обратный холодильник, присоединяем керн холодильника к муфте колбы. Закрепляем холодильник при помощи зажима лапки.
6. Прибор должен выглядеть следующим образом.

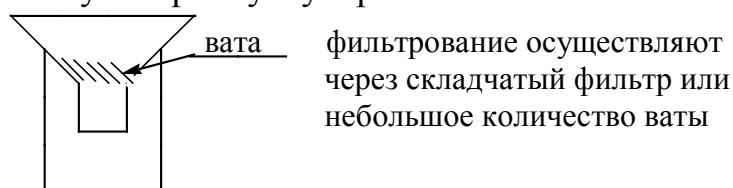


7. Нагреваем колбу с веществом до кипения растворителя (растворитель «скапывает» с внутренней трубки холодильника);

8. Если растворение не произошло, то добавляем растворитель *небольшими известными* объемами (например, по 1 мл, по 0,5 мл) *через холодильник*; каждый раз снова нагреваем до кипения; операцию повторяем до растворения вещества.

#### **«Горячее» фильтрование насыщенного раствора:**

Производится, если горячий раствор имеет некоторое количество не растворившихся примесей. Для «горячего» фильтрования можно использовать: 1) специальные воронки с обогревом или (2) обычную стеклянную воронку с укороченным основанием:



*Методика работы при «горячем» фильтровании:*

- 1) выключают электроплитку;
- 2) убирают холодильник (поднимают по штативу вверх);
- 3) снимают горячую колбу (осторожно!), и быстро выливают ее содержимое на фильтр в воронку, обязательно придерживая вату-фильтр стеклянной палочкой;
- 4) фильтр слегка отжимают палочкой.

#### **Охлаждение фильтрата и кристаллизация вещества.**

В зависимости от скорости кристаллизации вещества получают либо мелкие кристаллы (быстрая кристаллизация), либо крупные (медленная кристаллизация). В конце процесса, стакан (колбу) с горячим раствором помещают в охлажденную баню (холодная вода, снег, вода/лед или в камеру

холодильника, накрывают стеклом или чашкой Петри и оставляют на некоторое время.

Отделение кристаллов от маточного раствора осуществляют фильтрованием при пониженном давлении на воронке Бюхнера. Промытые кристаллы ацетилсалициловой кислоты вместе с фильтровальной бумагой переносят в чистую чашку Петри и сушат на воздухе.

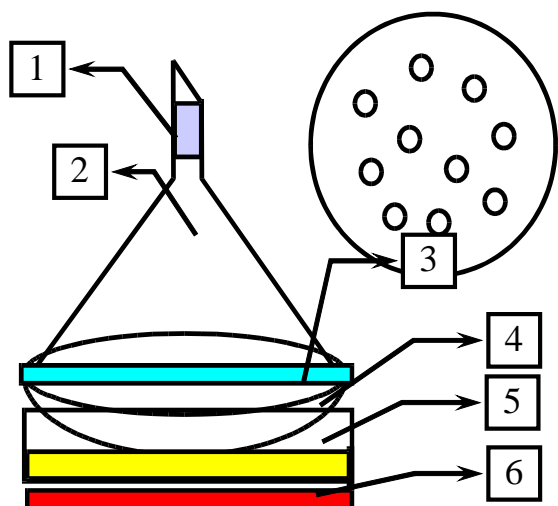
### Возгонка

Работа состоит из следующих этапов: подготовка вещества; сборка и загрузка прибора; выполнение возгонки.

- 1) Подготовка вещества: вещество следует тщательно измельчить перетиранием его на предметном стекле шпателем (небольшое количество) или – в фарфоровой ступке.
- 2) На песчаную баню ставим фарфоровую чашку.
- 3) На дно чашки тонким слоем помещаем измельченное вещество.
- 4) Накрываем чашку фильтровальной бумагой с отверстиями. Диаметр бумаги должен быть чуть больше диаметра чашки.
- 5) Накрываем чашку воронкой для фильтрования, подходящего диаметра, отверстие которой закрываем комком ваты.
- 6) Включаем электроплитку и доводим температуру бани до начала возгонки (на холодной поверхности воронки, появляются первые кристаллы); перегревать вещество нежелательно. После завершения возгонки выключают плитку.

Очищенный продукт взвешивают и определяют выход возгонки.

### Схема прибора для возгонки



- 1- вата;
- 2 - стеклянная воронка (конденсатор паров);
- 3 - фильтровальная бумага с отверстиями;
- 4 - фарфоровая чашка с возгоняемым веществом;
- 5 - баня;
- 6 - электроплитка.

## Экстракция

### Экстракция каротина

- 1) проверьте исправность делительной воронки: подвижность крана и герметичность крана (налейте в воронку 5-10 мл дистиллированной воды – закрытый кран не должен пропускать воду; слейте воду из воронки);
- 2) делительную воронку укрепите на штативе, закройте кран, откройте пробку;
- 3) в делительную воронку поместите 5 мл водного раствора  $\beta$ -каротина и 5 мл органического растворителя для экстракции (используйте разные мерные цилиндры или разные мерные пробирки);
- 4) делительную воронку со смесью жидкостей закройте пробкой, снимите со штатива и встряхните несколько раз, придерживая пробку и кран пальцами;
- 5) уравняйте внутреннее давление в делительной воронке с атмосферным (поверните воронку краном наклонно вверх, придерживая пробку пальцем, осторожно откройте кран и выровняйте давление; закройте кран);
- 6) повторите 3-5 раз энергичное встряхивание с последующим выравниванием внутреннего давления;
- 7) делительную воронку снова укрепите на штативе и, не вынимая пробку, подождите пока жидкости расслоятся;
- 8) откройте пробку;
- 9) медленно слейте нижний слой (водный) в одну из конических колб, осторожно поворачивая кран;
- 10) оставшийся верхний слой (органический) сливают в другую коническую колбу через верхнюю часть воронки;
- 11) экстракцию водного раствора повторяют многократно (в данной работе 3 раза), используя каждый раз новые 5 мл органического растворителя до, практически, полного обесцвечивания водного раствора. Для этого: водный раствор из колбы (пункт 9) снова заливают в делительную воронку, добавляют новые 5 мл органического растворителя и повторяют действия 3-10 раз;
- 12) полученный экстракт  $\beta$ -каротина сливают в общую склянку для сбора продукта.

### Непрерывная экстракция активных веществ из лекарственных растений.

В экстрактор Сокслета помещают фильтр пакетик лекарственного растения (ромашка, чабрец и др.).

Собирают установку, состоящую из круглодонной или конической колбы, экстрактора Сокслета и обратного холодильника.

1. На штатив ставят электроплитку.
2. На электроплитку помещают колбу и закрепляют лапкой штатива.
3. В колбу наливают дистиллированную воду на 2/3 объема и добавляют центры кипения.
4. В муфту колбы вставляют керн экстрактора
5. В муфту экстрактора вставляют керн обратного холодильника, закрепляют лапкой и подключают воду в обратный холодильник.
6. Включают плитку.
7. Проводят экстракцию.
8. После окончания занятия разбирают прибор и собирают экстракт в отдельную колбу.



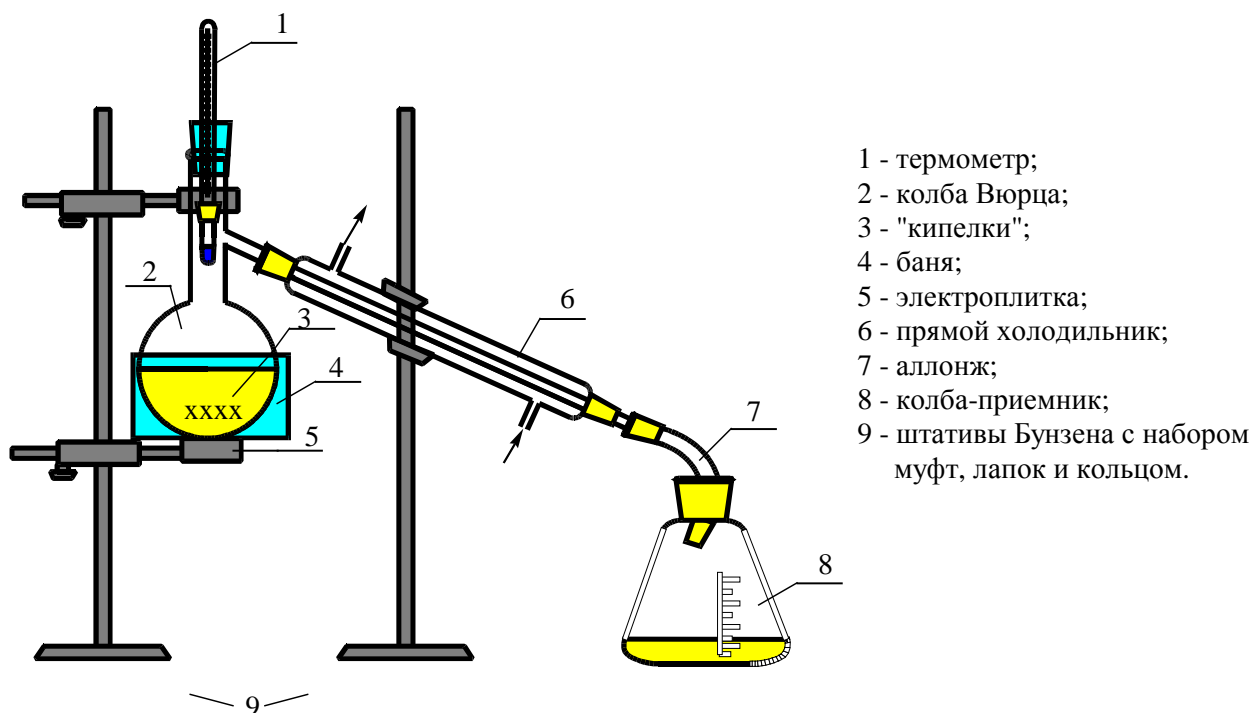
Экстрактор Сокслета

### **Перегонка**

#### **Простая перегонка**

Для очистки и разделения жидкостей с достаточно различающимися температурами кипения (более 80-100°).

*Схема прибора для простой перегонки:*



### Методика работы.

1. Собирают прибор в соответствии с его схемой.

1) электроплитку с баней закрепляют на штативе с помощью муфты и кольца на высоте, приблизительно, равной высоте бани; выбор теплоносителя бани определяется температурой кипения перегоняемой жидкости. Баня может быть заменена колбонагревателем с регулятором температуры.

2) колба с перегоняемой жидкостью закрепляется на штативе на уровне бани. В колбу вставляют насадку Вюрца.

3) на втором штативе закрепляется наклонно холодильник Либиха. Закреплять холодильник желательно посередине или немного ближе к концу холодильника

4) штатив с холодильником помещается рядом с первым штативом; высота и наклон холодильника регулируется так, чтобы они соответствовали отводной трубке насадки Вюрца; соединяют холодильник с колбой; заполняют рубашку холодильника водой (вода должна вытекать из верхнего шланга тонкой спокойной струей и сливаться в раковину);

5) аллонж закрепляется на холодильник; конец аллонжа должен входить в колбу приемник.

Прибор должен быть собран без перекосов и напряжений. В местах соединений сборка должна быть особенно качественной.

2. Загрузка колбы: перегоняемую жидкость заливают через верхнюю часть колбы с помощью воронки. В колбу помещают несколько центров кипения. Центры кипения можно помещать только в холодную жидкость. Жидкость в колбе должна занимать не более 2/3 объема колбы.

3. Термометром на шлифе закрывают перегонную колбу. «Шарик» термометра должен находиться ниже отводной трубки насадки Вюрца, обыч-

но на 5мм. В этом случае можно точно определить температуру кипения жидкости.

4. Включают нагревание и наблюдают за температурой паров жидкости, которую подвергают перегонке, по показаниям термометра.

5. До установления постоянной температуры перегонки капли конденсата собирают в отдельную колбу-приемник.

6. Чистый продукт собирают при постоянной температуре перегонки в другой приемник. Перегонку продолжают до тех пор, пока температура перегонки постоянна, а в перегонной колбе еще остается некоторое количество жидкости (кубовый остаток). Недопустима перегонка «досуха».

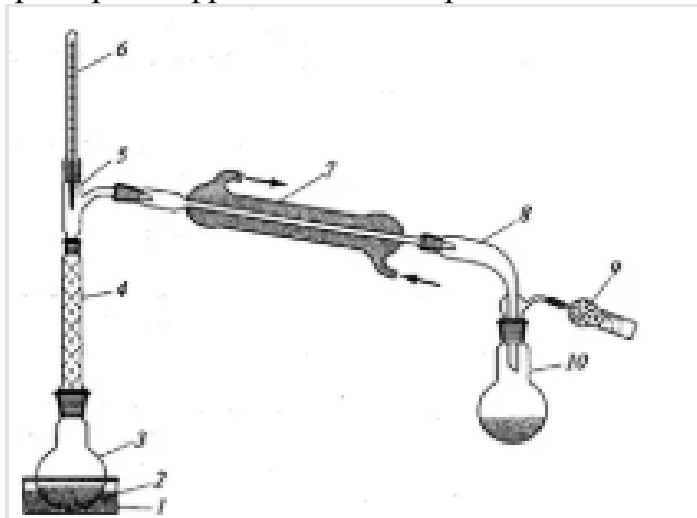
7. Измеряют объем чистого продукта, рассчитывают выход перегонки, записывают температуру.

### Фракционная перегонка

Фракционная перегонка применяется если разница в температурах кипения жидкостей меньше 80°C.

Сборку прибора для фракционной перегонки проводят аналогично простой перегонке. В отличие от простой перегонки, между перегонной колбой и насадкой Вюрца помещают дефлегматор, отвод насадки Вюрца присоединяют к холодильнику.

Прибор для фракционной перегонки



- 1.- плитка,
- 2-баня
- 3-круглодонная колба
- 4-елочный дефлегматор
- 5- насадка Вюрца.
- 6-термометр
- 7-холодильник Либиха
- 8-вакуумный аллонж
- 9-хлоркальциевая трубка
- 10-приемник.



### **Методика работы:**

1. Собирают прибор в соответствии с его схемой.
- 1) Электроплитку ставят на основание штатива.
- 2) На электроплитку ставят баню. Баня может быть заменена колбонагревателем с регулятором температуры.
- 3) Колба для перегонки закрепляется на штативе. Расстояние между дном колбы и баней должно быть примерно 1 см.
- 4) В колбу заливают смесь перегоняемых жидкостей.
- 5) В колбу вносят центры кипения.
- 6) Колбу с жидкостью и центрами кипения закрывают дефлегматором. Для этого дефлегматор сначала закрепляют на штативе (с помощью лапки с муфтой) точно над колбой, затем ослабляют зажим лапки и опускают дефлегматор до контакта с колбой.
- 7) Дефлегматор закрывают насадкой Вюрца.
- 8) На втором штативе закрепляется наклонно холодильник Либиха. Закреплять холодильник желательно посередине или немного ближе к концу холодильника
- 9) Штатив с холодильником помещается рядом с первым штативом; высота и наклон холодильника регулируется так, чтобы они соответствовали отводной трубке насадки Вюрца;
- 10) Соединяют холодильник с отводом насадки Вюрца. Заполняют рубашку холодильника водой (вода должна вытекать из верхнего шланга тонкой спокойной струей и сливаться в раковину).
- 11) Аллонж закрепляется на керне холодильника при помощи резинового кольца.
- 12) Колбу приемник закрепляют на третьем штативе или на втором штативе. Для колбы приемника очень удобно использовать вращающийся столик.
- 13) Конец аллонжа соединяют с колбой приемником.
- 14) В муфту насадки Вюрца вставляют термометр.
- 15) Заливают теплоноситель в баню. Уровень теплоносителя должен быть на уровне жидкости в бане или чуть ниже. Выбор теплоносителя бани определяется температурой кипения перегоняемой жидкости. Температура кипения теплоносителя должна быть примерно на 20 градусов выше температуры кипения самой высокой фракции. При использовании колбонагревателя пункт 15 отсутствует.
- 16) Включают электроплитку и выполняют перегонку, собирая несколько фракций, каждую в небольшом (2-3°) температурном интервале.
- 17) Если не удалось эффективно разделить жидкости, то проводят повторное фракционирование.

**Практический навык 5. Определять физические константы органических соединений ( $T_{пл.}$ ,  $T_{кип.}$ , показатель преломления) для их идентификации.**

Физические свойства органических соединений описывают с помощью ряда констант. Важнейшими константами являются: температура плавления, температура кипения, показатель преломления, плотность, величина оптического вращения (для хиральных соединений). Константы являются критерием чистоты и служат для идентификации органических соединений.

**Определение температуры плавления кристаллических соединений**

**Работа** по определению температуры плавления вещества состоит из четырех этапов.

1. Подготовка вещества.
2. Подготовка капилляра.
3. Заполнение капилляра веществом.
4. Сборка прибора.
5. Определение температуры плавления.

*1. Подготовка вещества.*

Небольшое количество исследуемого вещества (~ 1 шпатель) помещают на предметное стекло и тщательно растирают стеклянной палочкой (гвоздиком) или в агатовой ступке.

*2. Подготовка капилляра.*

1. Капилляр запаивают с одного конца на пламени спиртовки или газовой горелки, непрерывно вращая капилляр. Запаивать капилляры при помощи спичек и зажигалок не рекомендуется из-за образования налета копоти. Зарубежные фирмы выпускают запаянные капилляры, однако они стоят в десятки раз дороже.

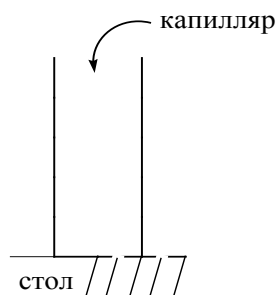
*3. Заполнение капилляра веществом*

1. Открытый конец капилляра несколько раз погружают в измельченное вещество до упора о стекло.

2. Капилляр с веществом переворачивают и постукиванием о стол запаянным концом добиваются, чтобы вещество сместилось в нижнюю часть капилляра.

3. Операции 1 и 2 повторяют несколько раз так, чтобы высота столбика вещества в капилляре была 2-4 мм;

4. Вещество в капилляре уплотняют, для этого: капилляр с веществом бросают в стеклянной трубке (высота не менее 50 см, диаметр 1-2 см) вниз запаянным концом; эту операцию повторяют 10-20 раз. Если стол имеет деревянную поверхность, то необходимо на поверхность стола поместить стеклянную или керамическую пластинку.

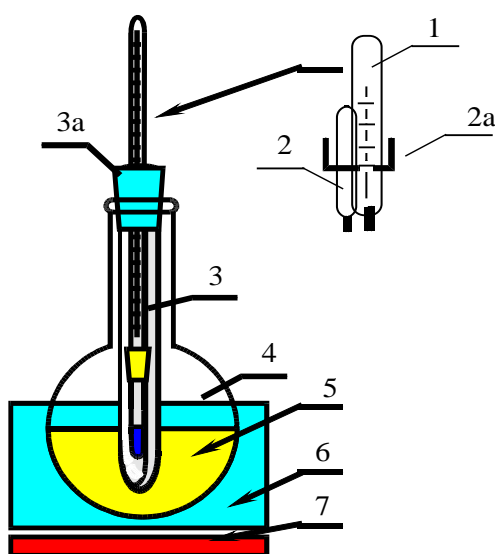


5. Для определения температуры плавления возгоняющихся веществ, капилляр после набивки осторожно запаивают со второго конца.

#### 4. Сборка прибора.

1. Для определения температуры плавления используют прибор Рота.

Схема прибора для определения температуры плавления:



- 1 - термометр (шкала термометра превышает определяемую температуру плавления  $\geq 50^\circ$ ;
- 2 - капилляр с веществом;
- 2а- резиновое кольцо;
- 3 - внутренний сосуд прибора;
- 3а- пробка на термометре;
- 4 - наружный сосуд прибора;
- 5 - теплоноситель (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц., силиконовое масло и др.);
- 6 - песчаная баня;
- 7 - электроплитка.

1. На основание штатива ставят электрическую плитку **7**.
2. На плитку ставят песчаную баню **6**.
3. Погружают прибор Рота в песчаную баню.
4. Извлекают термометр **1** вместе с пробкой **3а**.
5. На термометр выше ртутного шарика одевают резиновое кольцо **2а**.
6. Капилляр с веществом **2** закрепляют на термометре при помощи резинового кольца **2а** на уровне ртутного шарика термометра.
7. Устанавливают термометр с капилляром в отверстие внутреннего сосуда прибора **3**.

#### 5. Определение температуры плавления.

1. Вращая керн шлифа внутреннего сосуда прибора **3**, совмещаем отверстия в керне и муфте внешнего сосуда **4**. **Внимание. Если отверстия не будут совмещены, то давление, возникающее при нагревании внутри прибора, выбросит внутренний сосуд.**

2. Включают нагревание прибора. Сначала нагревание производят быстро. За 5 градусов до предполагаемой температуры плавления нагревание

производят медленно, стремясь к скорости подъема температуры 1-0,5°C/минуту.

3. Наблюдают за изменениями, происходящими с веществом в капилляре. Нижняя граница температурного интервала соответствует моменту появления в капилляре жидкой фазы («смокание» вещества); верхняя – полному расплавлению (содержимое капилляра становится совершенно прозрачным).

4) окончание работы:

- 1) следует выключить нагревание;
- 2) дать прибору остыть;
- 3) убрать капилляр;
- 4) прибор оставить в собранном виде.

### Определение температуры кипения.

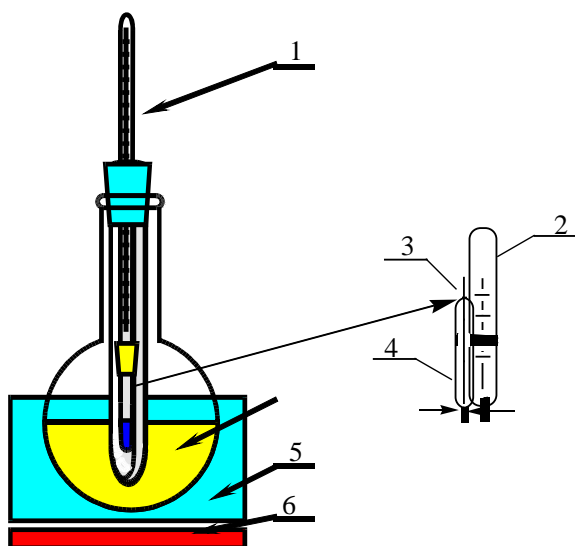
Для определения температуры кипения можно использовать:

1. Обычный прибор для простой перегонки; в этом случае должен быть выполнен ряд требований по сборке, загрузке прибора и скорости перегонки.

2. Метод Сиволобова удобен для определения температуры кипения малых количеств жидкости.

Подготовка прибора и проведение определения температуры кипения проводится аналогично определению температуры плавления. Отличием является применение ячейки, состоящей из толстого и тонкого капилляра.

Работа по определению температуры кипения вещества по методу Сиволобова проводится следующим образом.



- 1 - прибор, аналогичный прибору для определения температуры плавления;
- 2 - термометр;
- 3 - тонкий капилляр, запаянный с одного конца;
- 4 - "толстый" капилляр с внутренним диаметром 2-3 мм;
- 5 - баня;
- 6 - электроплитка.

1. Толстый капилляр 4 заполняется исследуемой жидкостью на 1/2 объема (с помощью шприца).

2. Тонкий капилляр **3**, запаянный с одного конца, помещают в жидкость в капилляре **4** открытым концом вниз (обеспечивает равномерность кипения жидкости).

3. Толстый капилляр **4** с жидкостью и тонким капилляром **3** прикрепляют резиновым кольцом к термометру так, как показано на схеме.

4. Термометр с капиллярами помещают во внутренний сосуд прибора для определения температуры плавления.

5. Для нагревания используют: 1) водяную баню для жидкостей с температурой кипения  $\leq 90^{\circ}\text{C}$ ; 2) песчаную (масляную) баню для более высоко кипящих жидкостей.

6. Скорость нагревания: 1) быстро до температуры приблизительно, на 5 градусов ниже предполагаемой температуры кипения, 2) затем медленно ( $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{минуту}$ ). Для определения температуры быстрого и медленного подъема. узнают температуру кипения исследуемого вещества по справочным данным.

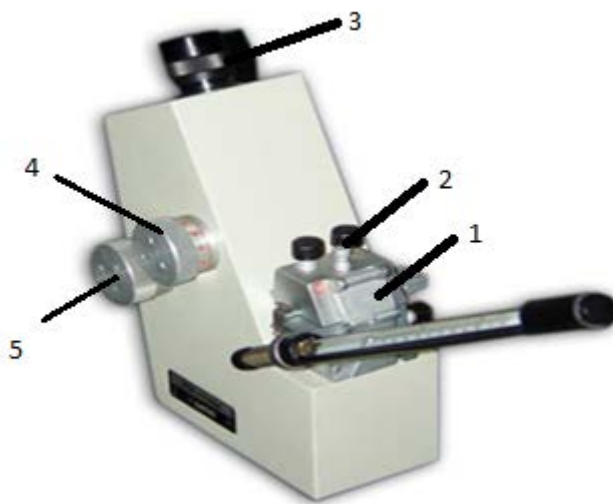
7. Температура кипения достигнута, если из тонкого капилляра в исследуемой жидкости начинает выделяться непрерывный поток пузырьков газа.

Окончание работы:

- 1) следует выключить нагревание;
- 2) дать прибору остыть;
- 3) убрать капилляр;
- 4) прибор оставить в собранном виде.

### **Определение показателя преломления.**

Определение показателя преломления проводят на рефрактометре ИРФ 454.



#### *Порядок работы с рефрактометром.*

1. Открывают шторку для поступления света **1**
2. Открывают призмный блок **2**.

3. Наносят 1-2 капли исследуемой жидкости с помощью пипетки, не касаясь ее концом поверхности стекла, на горизонтальную грань измерительной призмы призмного блока 2.

4. Закрывают блок.

5. Выполняют измерение показателя преломления.

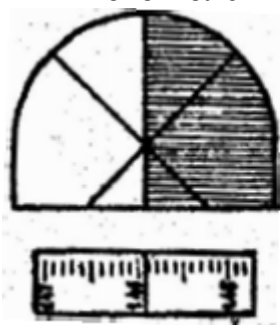
Для этого:

1) регулируют окуляр 3 в соответствии со зрением, добиваясь четкого изображения шкалы прибора

2) наводят зрительную трубку на границу света и тени при помощи ручки 5;

3) добиваются уничтожения окраски граничной линии при помощи ручки 4;

4) устанавливают перекрестье на границу светлого и темного полей при помощи ручки 5;



Снятие отсчёта на рефрактометре  
шкала и вид перекрестия с границей света и тени.

5) производят отсчет по шкале показателя преломления.

Рефрактометр ИРФ-454 обеспечивает точное измерение 3-х значащих цифр, четвертая значащая цифра определяется «на глаз». Поэтому, измеряют показатель преломления 4-6 раз, подводя границу раздела в перекрестие с разных сторон и рассчитывают среднее значение показателя преломления. При записи значения показателя преломления указывают температуру измерения. Например  $n_D^{20} 1.4053$ .

6. Открывают призмный блок.

7. Вытирают (*промакивают*) рабочие поверхности чистой фильтровальной бумагой, *осторожно, не нажимая на поверхности*.

8. Призмы промывают несколькими каплями подходящего растворителя и вновь вытирают (см. п. 6).

9. Оставляют открытым призмный блок для просушки на некоторое время.

### Литература

1. Латовская, С.В. Методические материалы для подготовки к лабораторно-практическим занятиям по органической химии (для студентов 2 курса фармацевтического факультета). Часть II: Учебно-методическое пособие. – Витебск, ВГМУ, 2004. - 92 с.
2. Органикум. Т. 1. / Беккер Х. [и др.], Москва, Мир, 2008. – 504 с.
3. Тютюник, В. М. Роберт Бернс Вудворд. Электронная библиотека учебных материалов по химии.  
<http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/nobel/1965-Woodward.html>
4. Органическая химия. /Н.А. Тюкавкина [и др.]. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 640 с.

Учебное издание

**Ходос Ольга Александровна,  
Гидранович Людмила Григорьевна,  
Степин Святослав Генрихович и др.**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **практические навыки**

### **по специальности «Фармация»**

Методические разработки

Подписано в печать 13.01.2021. Формат бумаги 60x84 1/16.  
Бумага типографская №2.  
Ризография. Усл. печ. л. 3,66.  
Тираж 50. Заказ № 12.

Издатель и полиграфическое исполнение  
УО «Витебский государственный медицинский университет»  
ЛП №02330/453 от 30.12.2013 г.  
Пр-т Фрунзе, 27, 210602, г. Витебск